

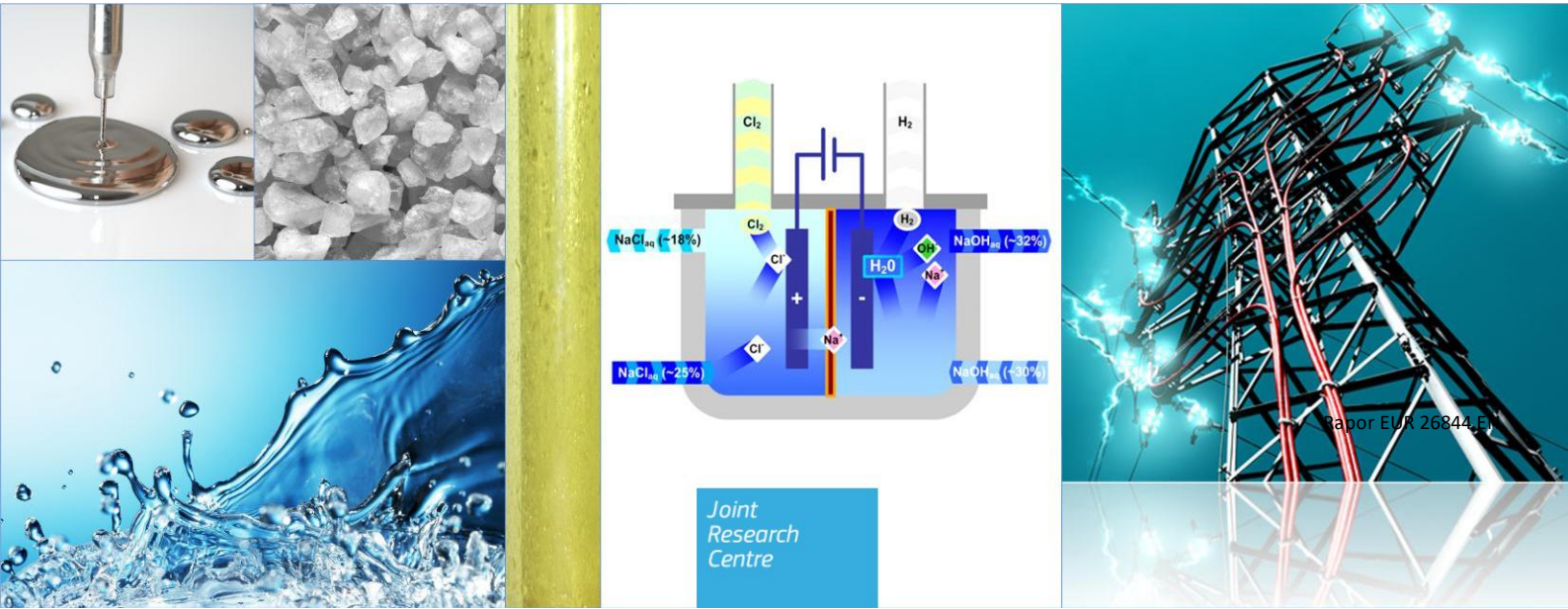
# OAM POLİTİKA OLUŞTURMA AMAÇLI BİLİM RAPORU

## Mevcut En İyi Teknikler (MET) Klor-Alkali Üretimi için Referans Belgesi

*2010/75/AB Endüstriyel  
Emisyonlar Direktifi  
(Entegre Kirlilik Önleme ve  
Kontrol)*

Thomas Brinkmann, Germán Giner Santonja,  
Frauke Schorcht, Serge Roudier,  
Luis Delgado Sancho

2014



Avrupa Komisyonu  
Ortak Araştırma Merkezi  
İleri Teknolojik Araştırmalar Enstitüsü

İletişim bilgileri

Avrupa IPPC Bürosu

Adres: Joint Research Centre, Edificio Expo c/ Inca Garcilaso 3, E-41092 Sevilla, İspanya E-  
posta: JRC-IPTS-EIPPCB@ec.europa.eu

Tel.: +34 95 4488 284

Fax: +34 95 4488 426

<http://eippcb.jrc.ec.europa.eu>

<https://ec.europa.eu/jrc/en/institutes/ipts>

Yasal Uyarı

Komisyon Belgelerinin Yeniden Kullanılmasına ilişkin 12 Aralık 2011 tarihli Komisyon Kararı (2011/833/EU) uyarınca, mevcut MET-Ref belgesi, belgede mevcut olabilecek üçüncü taraf haklarının kapsamına giren kısımlar (hakların daha sonra kullanılmak üzere ilgili hak sahiplerinden ayrı olarak alınması gereken resimler, tablolar, veriler, yazılı materyaller vb.) dışında, ücretsiz olarak yeniden kullanıma tabidir. Avrupa Komisyonu, bu yayının yeniden kullanımından kaynaklanan herhangi bir sonuçtan sorumlu değildir. Herhangi bir yeniden kullanımda, kaynağın belirtilmesi ve orijinal anlam veya mesajın bozulmaması gerekir.

Aşağıdakiler hariç tüm resimlerin telif hakkı © Avrupa Birliği 2014: Kapak resimleri, soldan sağa: 1. Civa: © fotolia.com - marcel; 2. Tuz kristalleri: © fotolia.com - angelo.gi; 3. Su sıçraması: © fotolia.com - Chepko Danil; 4. Klor: © Benjah-bmm27 – commons.wikimedia.org; 6. Yüksek gerilim: © fotolia.com - carloscastilla.

JRC91156 EUR

26844 EN

ISBN 978-92-79-40945-5 (PDF)

ISSN 1831-9424 (çevrim içi)

doi:10.2791/13138

Lüksemburg: Avrupa Birliği Yayın Ofisi, 2014

© Avrupa Birliği, 2014

Kaynağın belirtilmesi koşuluyla çoğaltmaya izin verilir.

Özet

'Klor-Alkali Üretimi' başlıklı MET referans belgesi, endüstriyel emisyonlarla ilgili 2010/75/EU Direktifinin 13(1) Maddesi uyarınca gerekli olduğu şekilde MET referans belgelerini hazırlamak, gözden geçirmek ve gerektiğinde güncellemek için AB Üye Devletleri, ilgili endüstriler, çevre korumayı teşvik eden sivil toplum kuruluşları ve Komisyon arasında gerçekleştirilen bilgi alışverişinin sonuçlarının sunulduğu bir dizi çalışmanın bir parçasını oluşturmaktadır. Bu belge, ilgili Direktifin 13(6) Maddesi uyarınca Avrupa Komisyonu tarafından yayımlanmıştır. Klor-alkali üretimine ilişkin bu MET-Ref, 2010/75/EU sayılı Direktif Ek I 4.2(a) ve 4.2(c) Bölümlerinde belirtilen belirli endüstriyel faaliyetleri, yani klor-alkali kimyasallarının (klor, hidrojen, potasyum hidroksit ve sodyum hidroksit) tuzlu suyun elektrolizi ile üretimini kapsar.

Bu belge özellikle aşağıdaki prosesleri ve faaliyetleri kapsar:

- tuzun depolanması;
- tuzlu suyun hazırlanması, saflaştırılması ve yeniden doyunlaştırılması;
- tuzlu suyun elektrolizi;
- sodyum/potasyum hidroksitin derişik hale getirilmesi, saflaştırılması, depolanması ve taşınması;
- klorun soğutulması, kurutulması, saflaştırılması, sıkıştırılması, sıvılaştırılması, depolanması ve taşınması;
- hidrojenin soğutulması, saflaştırılması, sıkıştırılması, depolanması ve taşınması;
- civa hücreli tesislerin membran hücreli tesislere dönüştürülmesi;
- civa hücreli tesislerin hizmetten çıkarılması;
- klor-alkali üretim sahalarının iyileştirilmesi.

Klor-alkali endüstrisinde 2010/75/EU sayılı Direktifin uygulanmasına ilişkin önemli konular, civa hücreli tesislerin dönüştürülmesi ve hizmetten çıkarılması, asbestli diyafram hücreli tesislerin dönüştürülmesi ve asbestsiz diyaframların kullanılması, elektrik tüketimi ve havaya ve suya salınan klor emisyonlarıdır. MET-Ref yedi bölümden oluşmaktadır. Bölüm 1 ve 2'de, klor-alkali endüstrisi ve bu sektörde kullanılan endüstriyel prosesler ve teknikler hakkında genel bilgi verilmektedir. Bölüm 3'te, mevcut emisyonlar, ham madde, su ve enerji tüketimi ve atık üretimi açısından tesislerin çevresel performansına ilişkin veri ve bilgiler sunulmaktadır. Bölüm 4'te, sektördeki tesislerin çevresel etkilerini önlemeye veya azaltmaya yönelik teknikler açıklanmaktadır. Bölüm 5'te, Direktifin 3(12) Maddesinde tanımlandığı gibi klor-alkali endüstrisi için MET sonuçları sunulmaktadır. Bölüm 6 ve 7, sırasıyla gelişmekte olan tekniklere ve sektörde gelecekte gerçekleştirilecek çalışmalar için sonuç açıklamaları ve tavsiyelere ayrılmıştır.

## Klor-Alkali Üretimi için Mevcut En İyi Teknikler (MET) Referans Belgesi

2010/75/AB sayılı Endüstriyel Emisyonlar Direktifi  
Entegre Kirlilik Önleme ve Kontrolü

### *Yazarlar:*

Thomas Brinkmann  
Germán Giner Santonja  
Frauke Schorcht  
Serge Roudier  
Luis Delgado Sancho

2014

EUR 26844 TR





## Teşekkür

Bu rapor, Avrupa Komisyonunun Ortak Araştırma Merkezinde (İleri Teknolojik Araştırmalar Enstitüsü (IPTS)) Avrupa Entegre Kirlilik Önleme ve Kontrol Bürosu (EIPPCB) tarafından Serge Roudier (EIPPCB Başkanı) ve Luis Delgado Sancho'nun (Sürdürülebilir Üretim ve Tüketim Birim Başkanı) denetimi altında hazırlanmıştır.

Bu MET-Ref'nin yazarları Thomas Brinkmann, Germán Giner Santonja ve Frauke Schorcht'tur.

Bu proje raporu, Endüstriyel Emisyonlar Direktifinin (2010/75/AB) uygulanması çerçevesinde ve Direktifin 13. Maddesinde öngörülen bilgi alışverişinin sonucunda hazırlanmıştır.

Bilgilerin toplanmasına en çok katkıda bulunanlar, Avrupa klor üreticileri birliği Euro Chlor, Çevre STK'lerini temsil eden Avrupa Çevre Bürosu (EEB) ve başta Avusturya, Fransa, Hollanda, İspanya ve Birleşik Krallık olmak üzere bazı AB Üye Devletleri ve ayrıca Belçika, Çek Cumhuriyeti, Almanya, İrlanda, İtalya, Portekiz, Romanya, Slovakya ve Slovenya olmuştur.

EIPPCB ekibinin tamamı projeye katkıda bulunmuş ve akran değerlendirmesi desteği sağlamıştır.

Bu belge, aşağıda listelenen öngörülen belgelerden biridir (belgenin hazırlanması sırasında tüm belgeler hazırlanmamıştır):

| <b>Mevcut En İyi Tekniklere İlişkin Referans Belge</b>                      | <b>Kod</b> |
|-----------------------------------------------------------------------------|------------|
| Seramik İmalat Sanayisi                                                     | CER        |
| Kimya Sektöründe Yaygın Atık Su ve Atık Gaz Arıtma/Yönetim Sistemleri       | CWW        |
| Depolama Kaynaklı Emisyonlar                                                | EFS        |
| Enerji Verimliliği                                                          | ENE        |
| Demir İçeren Metalleri İşleme Sanayisi                                      | FMP        |
| Gıda, İçecek ve Süt Sanayileri                                              | FDM        |
| Endüstriyel Soğutma Sistemleri                                              | ICS        |
| Yoğun Kümes Hayvancılığı ve Domuz Yetiştiriciliği                           | IRPP       |
| Demir-Çelik Üretimi                                                         | IS         |
| Büyük Yakma Tesisleri                                                       | LCP        |
| Büyük Hacimli İnorganik Kimyasallar – Amonyak, Asitler ve Gübreler          | LVIC-AAF   |
| Büyük Hacimli İnorganik Kimyasallar – Katılar ve Diğerlerine İlişkin Sanayi | LVIC-S     |
| Büyük Hacimli Organik Kimyasal Sanayisi                                     | LVOC       |
| Madencilik Faaliyetlerinde Maden Atığı ve Atık Kaya Yönetimi                | MTWR       |
| Cam İmalatı                                                                 | GLS        |
| Organik İnce Kimyasalların İmalatı                                          | OFC        |
| Demir İçermeyen Metal Sanayii                                               | NFM        |
| Çimento, Kireç ve Magnezyum Oksit Üretimi                                   | CLM        |
| <i>Klor-Alkali Üretimi</i>                                                  | CAK        |
| Polimer Üretimi                                                             | POL        |
| Selüloz, Kağıt ve Karton Üretimi                                            | PP         |
| Özel İnorganik Kimyasalların Üretimi                                        | SIC        |
| Madeni Yağ ve Gaz Rafinasyonu                                               | REF        |
| Kesimhaneler ve Hayvansal Yan Ürün Sanayileri                               | SA         |
| Demircilik ve Döküm Sanayisi                                                | SF         |
| Metal ve Plastiklerde Yüzey İşleme Sanayisi                                 | STM        |
| Organik Çözücülerle Yüzey İşleme Sanayisi                                   | STS        |
| Deri ve Post Tabaklama                                                      | TAN        |
| Tekstil Sanayisi                                                            | TXT        |
| Atık Yakma                                                                  | WI         |
| Atık Arıtma Sanayisi                                                        | WT         |
| Ahşap ve Ahşap Ürünlerin Kimyasallarla Korunması                            | WPC        |
| Ahşap Bazlı Panel Üretimi                                                   | WBP        |
| <b>Referans Belge</b>                                                       |            |
| Ekonomi ve Çapraz Ortam Etkileri                                            | ECM        |
| Genel İzleme İlkeleri                                                       | MON        |

Taslak ve son halini almış belgelerin elektronik versiyonları halka açıktır ve <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu> adresinden indirilebilir.

# ÖN SÖZ

## 1. Belgenin statüsü

Aksi belirtilmediği sürece, bu belgede 'Direktif' ifadesine yapılan atıflar, Avrupa Parlamentosu ve Konseyinin endüstriyel emisyonlar (entegre kirlilik önleme ve kontrolü) hakkındaki 2010/75/AB sayılı Direktifini (Yeniden Düzenlenmiş) ifade eder.

Klor-Alkali Üretimi ile ilgili orijinal mevcut en iyi teknikler (MET) referans belgesi (MET-Ref), 2001 yılında Avrupa Komisyonu tarafından kabul edilmiştir. Bu belge, söz konusu MET-Ref'nin gözden geçirilmesi sonucunda hazırlanmıştır. İnceleme Mart 2009'da başlamıştır.

Klor-Alkali Üretimine ilişkin bu MET Referans Belgesi, Direktifin 13(1) Maddesinde öngörüldüğü üzere MET referans belgelerinin hazırlanması, gözden geçirilmesi ve gerektiğinde güncellenmesi amacıyla AB Üye Devletleri, ilgili endüstriler, çevrenin korunmasını teşvik eden sivil toplum kuruluşları ve Komisyon arasında gerçekleştirilen bilgi alışverişlerinin sonuçlarını ortaya koyan bir dizi çalışmanın bir parçasını oluşturmaktadır. Bu belge, ilgili Direktifin 13(6) Maddesi uyarınca Avrupa Komisyonu tarafından yayımlanmıştır.

Direktifin 13(5) Maddesinde belirtildiği gibi, Bölüm 5'te yer alan MET sonuçlarına ilişkin 2013/732/AB sayılı Komisyon Uygulama Kararı 9 Aralık 2013 tarihinde kabul edilmiş ve 11 Aralık 2013<sup>1</sup> tarihinde yayımlanmıştır.

## 2. Bilgi alışverişine katılanlar

Direktifin 13(3) Maddesinde öngörüldüğü üzere, Komisyon, bilgi alışverişini teşvik etmek amacıyla Üye Devletlerin, ilgili sektörlerin ve çevrenin korunmasını teşvik eden sivil toplum kuruluşlarının temsilcilerinden oluşan bir forum oluşturmuştur (Endüstriyel emisyonlara ilişkin 2010/75/AB sayılı Direktifin 13. Maddesi (2011/C146/03) uyarınca bilgi alışverişine yönelik bir forum oluşturulması hakkında 16 Mayıs 2011 tarihli Komisyon Kararı, OJ C 146, 17.05.2011, s. 3).

Bu belgenin hazırlanması için ana bilgi kaynağı olan teknik çalışma grubunu (TÇG) oluşturan teknik uzmanları forum üyeleri belirlemiştir. TÇG'nin çalışmaları, Avrupa IPPC Bürosu (Komisyonun Ortak Araştırma Merkezi bünyesindeki) tarafından yönetilmiştir.

## 3. Belgenin yapısı ve içeriği

Bölüm 1 ve 2'de, klor-alkali üretimi ve bu sektörde kullanılan endüstriyel prosesler ve teknikler hakkında genel bilgi verilmektedir.

Bölüm 3'te, mevcut emisyonlar, ham madde tüketimi ve ham maddelerin niteliği, su tüketimi, enerji kullanımı ve atık üretimi açısından, belgenin hazırlandığı tarihte faaliyette olan sektör içindeki tesislerin çevresel performansına ilişkin veri ve bilgiler sunulmaktadır.

Bölüm 4'te, MET'nin belirlenmesinde dikkate alınan sektördeki tesislerin çevresel etkilerini önleme veya bunun uygulamada mümkün olmadığı durumlarda azaltma teknikleri ayrıntılı olarak açıklanmaktadır. Bu bilgiler, ilgili olduğu durumlarda, teknikler ile bu tekniklerle ilgili izleme faaliyetleri, maliyetler ve çapraz ortam konuları kullanılarak ulaşılabilecek çevresel performans seviyelerini (örneğin emisyon ve tüketim seviyeleri) içerir.

---

<sup>1</sup> OJ L 332, 11.12.2013, s. 34.

Bölüm 5'te, Direktifin 3(12) Maddesinde tanımlandığı şekilde MET sonuçları sunulmaktadır.

Bölüm 6'da, Direktifin 3(14) Maddesinde tanımlandığı şekilde 'yeni ortaya çıkan teknikler' hakkında bilgi verilmektedir.

Son değerlendirmeler ve gelecekteki çalışmalar için tavsiyeler Bölüm 7'de sunulmuştur.

#### 4. Bilgi kaynakları ve MET'lerin kökeni

Bu belgede, özellikle Direktifin 13. Maddesi uyarınca bilgi alışverişi için kurulmuş olan TÇG aracılığıyla çeşitli kaynaklardan toplanan bilgiler esas alınmaktadır. Bilgiler, teknik uzmanlık, şeffaflık ve tarafsızlık ilkeleri rehberliğinde MET'yi belirleme çalışmalarına öncülük eden Avrupa IPPC Bürosu (Komisyonun Ortak Araştırma Merkezi bünyesindeki) tarafından derlenmiş ve değerlendirilmiştir. TÇG'nin ve katkıda bulunan diğer herkesin çalışmaları için teşekkür ederiz.

MET sonuçları, aşağıdaki adımları içeren yinelemeli bir süreç ile oluşturulmuştur:

- sektöre ilişkin temel çevresel hususların belirlenmesi;
- bu temel hususların ele alınması için en uygun tekniklerin incelenmesi;
- Avrupa Birliği ve dünya çapında mevcut olan verilere dayanarak en iyi çevre performans seviyelerinin belirlenmesi;
- bu çevresel performans seviyelerine ulaşmak için tekniklerin uygulanmasına dair maliyetler, çapraz ortam etkileri ve itici güçler gibi koşulların incelenmesi;
- Direktifin 3(10) Maddesi ve Ek III kısmı uyarınca mevcut en iyi tekniklerin (MET) seçilmesi, bunların ilgili emisyon seviyelerinin (ve diğer çevresel performans seviyelerinin) ve bu sektöre ilişkin ilgili izleme faaliyetlerinin belirlenmesi.

Avrupa IPPC Bürosu ve ilgili TÇG'nin uzman görüşleri, bu adımların her birinde ve bilgilerin sunulma şeklinde temel rol oynamıştır.

Mevcut ekonomik veriler Bölüm 4'te sunulan tekniklerin açıklamalarıyla birlikte verilmiştir. Bu veriler, maliyet ve faydaların büyüklüğü hakkında kabaca fikir vermektedir. Ancak, bir tekniği uygulamanın gerçek maliyetleri ve faydaları, bu belgede tam olarak değerlendirilemeyecek olan ilgili tesisin özel durumuna büyük ölçüde bağlı olabilir. Maliyetlere ilişkin verilerin mevcut olmadığı durumlarda, tekniklerin ekonomik olarak uygulanabilirliğine ilişkin çıkarımlara mevcut tesislerin gözlemlenmesi sonucunda ulaşılmıştır.

#### 5. MET referans belgelerinin (MET-Ref'ler) incelenmesi

MET dinamik bir kavram olduğundan MET-Ref'lerin incelenmesi devamlı bir süreçtir. Örneğin, yeni tedbirler ve teknikler ortaya çıkabilir çünkü bilim ve kullanılan teknolojiler sürekli olarak gelişme halindedir ve yeni veya geliştirilmekte olan prosesler sanayide başarıyla uygulamaya koyulmaktadır. Bu tür değişiklikleri ve bunların MET açısından sonuçlarını yansıtmak amacıyla, bu belge de periyodik olarak gözden geçirilecek ve gerekli olması halinde uygun şekilde güncellenecektir.

**6. İletişim bilgileri**

Tüm yorumlar ve öneriler, aşağıda adresi verilen Avrupa IPPC Bürosu İleri Teknolojik Çalışmalar Enstitüsüne gönderilmelidir.

Avrupa Komisyonu  
JRC Institute for Prospective Technological Studies  
European IPPC Bureau  
Edificio Expo  
c/ Inca Garcilaso, 3  
E-41092 Sevilla, İspanya  
Telefon: +34 954 488 284  
Faks: +34 954 488 426  
E-posta: [JRC-IPTS-EIPPCB@ec.europa.eu](mailto:JRC-IPTS-EIPPCB@ec.europa.eu)  
İnternet: <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu>



|                                                                                                             |             |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| <b>ÖN SÖZ .....</b>                                                                                         | <b>I</b>    |
| <b>KAPSAM.....</b>                                                                                          | <b>XVII</b> |
| <b>1 GENEL BİLGİ .....</b>                                                                                  | <b>1</b>    |
| 1.1 Klor-ALKALİ SEKTÖRÜNÜN ENDÜSTRİYEL VE EKONOMİK GELİŞİMİ .....                                           | 1           |
| 1.2 AB-27 VE EFTA ÜLKELERİNDEKİ Klor-ALKALİ ÜRETİM SAHALARININ COĞRAFİ DAĞILIMI VE ENDÜSTRİ BÜYÜKLÜĞÜ ..... | 3           |
| 1.3 KULLANILAN TEKNİKLER.....                                                                               | 5           |
| 1.4 Klor-ALKALİ ÜRÜNLERİ VE KULLANIMLARI .....                                                              | 7           |
| 1.4.1 Klor tüketimi.....                                                                                    | 7           |
| 1.4.2 Sodyum hidroksit tüketimi.....                                                                        | 8           |
| 1.4.3 Klor/sodyum hidroksit: Hassas bir denge .....                                                         | 8           |
| 1.4.4 Potasyum hidroksit tüketimi .....                                                                     | 9           |
| 1.4.5 Hidrojen tüketimi .....                                                                               | 10          |
| 1.5 Klor-ALKALİ ENDÜSTRİSİNİN ÇEVRESEL UYGUNLUĞU .....                                                      | 11          |
| <b>2 UYGULANAN PROSES VE TEKNİKLER.....</b>                                                                 | <b>13</b>   |
| 2.1 GENEL BAKIŞ.....                                                                                        | 13          |
| 2.2 CİVA HÜCRESİ TEKNİĞİ .....                                                                              | 18          |
| 2.2.1 Genel açıklama.....                                                                                   | 18          |
| 2.2.2 Hücre ve ayırıştırıcı .....                                                                           | 19          |
| 2.3 DİYAĞRAM HÜCRE TEKNİĞİ .....                                                                            | 21          |
| 2.3.1 Genel açıklama.....                                                                                   | 21          |
| 2.3.2 Hücre .....                                                                                           | 22          |
| 2.4 MEMBRAN HÜCRE TEKNİĞİ .....                                                                             | 25          |
| 2.4.1 Genel açıklama.....                                                                                   | 25          |
| 2.4.2 Hücre .....                                                                                           | 26          |
| 2.4.3 Tek kutuplu ve çift kutuplu elektrolizörler .....                                                     | 29          |
| 2.5 TUZLU SU TEDARİKİ .....                                                                                 | 32          |
| 2.5.1 Tuzun kaynakları, nitelikleri ve depolanması .....                                                    | 32          |
| 2.5.2 Tuzlu su hazırlama .....                                                                              | 33          |
| 2.5.3 Tuzlu su saflaştırma.....                                                                             | 33          |
| 2.5.3.1 Genel açıklama .....                                                                                | 33          |
| 2.5.3.2 Birincil saflaştırma .....                                                                          | 33          |
| 2.5.3.3 İkincil saflaştırma: Membran hücre tekniği .....                                                    | 34          |
| 2.5.3.4 Tuzlu sudaki azot bileşiklerinin kontrolü .....                                                     | 38          |
| 2.5.4 Tuzlu su kloruzlaştırma ve yeniden doygunlaştırma .....                                               | 38          |
| 2.5.5 Kloratın imhası: Membran hücre tekniği .....                                                          | 39          |
| 2.6 Klor İŞLEME, DEPOLAMA VE TAŞIMA .....                                                                   | 40          |
| 2.6.1 Genel açıklama.....                                                                                   | 40          |
| 2.6.2 Malzemeler .....                                                                                      | 40          |

|           |                                                                          |           |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.6.3     | Soğutma.....                                                             | 40        |
| 2.6.4     | Islak klorun temizlenmesi.....                                           | 41        |
| 2.6.5     | Kurutma.....                                                             | 41        |
| 2.6.6     | Kuru klorun temizlenmesi .....                                           | 41        |
| 2.6.7     | Sıkıştırma .....                                                         | 42        |
| 2.6.8     | Sıvılaştırma.....                                                        | 42        |
| 2.6.9     | Taşıma ve depolama.....                                                  | 43        |
| 2.6.10    | Buharlaştırma.....                                                       | 44        |
| 2.6.11    | Safsızlıkların giderilmesi .....                                         | 44        |
| 2.6.11.1  | Genel bakış.....                                                         | 44        |
| 2.6.11.2  | Su.....                                                                  | 44        |
| 2.6.11.3  | Hidrojen .....                                                           | 44        |
| 2.6.11.4  | Azot triklorür .....                                                     | 45        |
| 2.6.11.5  | Brom.....                                                                | 45        |
| 2.6.12    | Klor soğurma ünitesi .....                                               | 45        |
| 2.6.12.1  | Amaç .....                                                               | 45        |
| 2.6.12.2  | Kimyasal reaksiyonlar.....                                               | 47        |
| 2.6.12.3  | Üretilen ağartıcının kullanımı ve arıtılması .....                       | 48        |
| 2.7       | KOSTİK İŞLEME, DEPOLAMA VE TAŞIMA .....                                  | 49        |
| 2.8       | HİDROJEN İŞLEME, DEPOLAMA VE TAŞIMA .....                                | 51        |
| 2.9       | KOSTİK POTAS ÜRETİMİ.....                                                | 52        |
| <b>3</b>  | <b>MEVCUT EMİSYON VE TÜKETİM SEVİYELERİ.....</b>                         | <b>55</b> |
| 3.1       | Giriş55                                                                  |           |
| 3.2       | TÜM HÜCRELİ TESİSLERİN EMİSYON VE TÜKETİM SEVİYELERİNE GENEL BAKIŞ ..... | 57        |
| 3.3       | TÜM HÜCRELİ TESİSLERİN TÜKETİM SEVİYELERİ .....                          | 59        |
| 3.3.1     | Sodyum klorür/potasyum klorür .....                                      | 59        |
| 3.3.2     | Su 60                                                                    |           |
| 3.3.3     | Yardımcı malzemeler.....                                                 | 62        |
| 3.3.4     | Enerji64                                                                 |           |
| 3.3.4.1   | Genel bakış.....                                                         | 64        |
| 3.3.4.2   | Ham maddelerin hazırlanması ve saflaştırılması için enerji tüketimi..... | 65        |
| 3.3.4.3   | Elektroliz için enerji tüketimi .....                                    | 65        |
| 3.3.4.3.1 | Genel hususlar.....                                                      | 65        |
| 3.3.4.3.2 | Cıva hücrelerinin enerji tüketimi .....                                  | 67        |
| 3.3.4.3.3 | Diyafram hücrelerinin enerji tüketimi.....                               | 68        |
| 3.3.4.3.4 | Membran hücrelerinin enerji tüketimi .....                               | 68        |
| 3.3.4.3.5 | Elektroliz hücrelerinin karşılaştırılması .....                          | 69        |
| 3.3.4.3.6 | Kostik potas üretimi .....                                               | 70        |
| 3.3.4.4   | Kostik sodanın derişik hale getirilmesi için enerji tüketimi .....       | 70        |
| 3.3.4.5   | Yardımcı ekipmanlar için enerji tüketimi .....                           | 71        |
| 3.3.4.6   | Üç hücre tekniğinin karşılaştırılması .....                              | 72        |
| 3.4       | TÜM HÜCRELİ TESİSLERİN EMİSYONLARI VE ATIK ÜRETİMİ.....                  | 74        |
| 3.4.1     | Genel bakış.....                                                         | 74        |
| 3.4.2     | Katıların depolanması ve taşınmasından kaynaklanan emisyonlar.....       | 75        |
| 3.4.3     | Tuzlu su devresinin emisyonları ve atık oluşumu.....                     | 75        |



|                                                                                                  |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.4.3.1 Genel bakış.....                                                                         | 75  |
| 3.4.3.2 Havaya salınan emisyonlar .....                                                          | 75  |
| 3.4.3.3 Suyu salınan emisyonlar .....                                                            | 76  |
| 3.4.3.3.1 Genel bakış .....                                                                      | 76  |
| 3.4.3.3.2 Sülfat.....                                                                            | 76  |
| 3.4.3.3.3 Klorür .....                                                                           | 77  |
| 3.4.3.3.4 Serbest klor.....                                                                      | 78  |
| 3.4.3.3.5 Klorat ve bromat.....                                                                  | 80  |
| 3.4.3.3.6 Cıva harici ağır metaller .....                                                        | 81  |
| 3.4.3.3.7 Organik bileşikler .....                                                               | 82  |
| 3.4.3.3.8 Halojenli organik bileşikler .....                                                     | 83  |
| 3.4.3.3.9 Sülfid.....                                                                            | 84  |
| 3.4.3.4 Atık oluşumu.....                                                                        | 84  |
| 3.4.4 Klor işleme, depolama ve taşıma işlemlerinden kaynaklanan emisyonlar ve atık oluşumu ..... | 86  |
| 3.4.4.1 Genel bakış .....                                                                        | 86  |
| 3.4.4.2 Havaya salınan emisyonlar .....                                                          | 86  |
| 3.4.4.2.1 Karbondioksit.....                                                                     | 86  |
| 3.4.4.2.2 Klor .....                                                                             | 86  |
| 3.4.4.2.3 Klor dioksit.....                                                                      | 87  |
| 3.4.4.2.4 Karbon tetraklorür.....                                                                | 88  |
| 3.4.4.2.5 Soğutucular.....                                                                       | 88  |
| 3.4.4.3 Suyu salınan emisyonlar .....                                                            | 89  |
| 3.4.4.4 Atık oluşumu.....                                                                        | 89  |
| 3.4.4.4.1 Klor kurutma işleminde kullanılan sülfürik asit .....                                  | 89  |
| 3.4.4.4.2 Karbon tetraklorür.....                                                                | 89  |
| 3.4.4.4.3 Ağartıcı.....                                                                          | 89  |
| 3.4.5 Sodyum ve potasyum hidroksit işlemeden kaynaklanan emisyonlar ve atık oluşumu .....        | 90  |
| 3.4.6 Hidrojen işlemeden kaynaklanan emisyonlar .....                                            | 90  |
| 3.4.7 Normalden farklı çalışma koşullarındaki emisyonlar .....                                   | 91  |
| 3.4.7.1 Çalıştırma ve durdurma işlemleri sırasındaki emisyonlar .....                            | 91  |
| 3.4.7.2 Olaylar ve kazalar sırasındaki emisyonlar .....                                          | 91  |
| 3.4.7.3 Hizmetten çıkarma sırasındaki emisyonlar.....                                            | 91  |
| 3.4.8 Gürültü emisyonları.....                                                                   | 92  |
| 3.5 CİVA HÜCRELİ TESİSLERİN EMİSYON VE TÜKETİM SEVİYELERİ VE ATIK ÜRETİMİ .....                  | 93  |
| 3.5.1 Genel bakış .....                                                                          | 93  |
| 3.5.2 Hücrelerdeki cıva.....                                                                     | 93  |
| 3.5.3 Klor kapasitesi başına mevcut rakamların raporlanması .....                                | 96  |
| 3.5.4 Cıva tüketimi .....                                                                        | 96  |
| 3.5.5 Genel cıva emisyonları ve atık oluşumu .....                                               | 96  |
| 3.5.6 Havaya salınan emisyonlar .....                                                            | 102 |
| 3.5.6.1 Genel bakış .....                                                                        | 102 |
| 3.5.6.2 Hücre odası havalandırması .....                                                         | 103 |
| 3.5.6.2.1 Emisyon seviyeleri .....                                                               | 103 |
| 3.5.6.2.2 Etkileyen faktörler .....                                                              | 104 |
| 3.5.6.3 Proses egzozu .....                                                                      | 105 |
| 3.5.6.3.1 Genel bakış .....                                                                      | 105 |

|           |                                                                                               |            |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.5.6.3.2 | Tuzlu su sistemi havalandırmasından emisyonlar .....                                          | 106        |
| 3.5.6.3.3 | Kostik işleme havalandırmasından emisyonlar.....                                              | 107        |
| 3.5.6.3.4 | Yanmış veya salınan hidrojen .....                                                            | 107        |
| 3.5.6.3.5 | Depolama havalandırmasından emisyonlar .....                                                  | 107        |
| 3.5.6.3.6 | Geri kazanma imbiğinden çıkan egzozlar ve havalandırma emisyonları .....                      | 108        |
| 3.5.6.3.7 | Atölyelerin havalandırmasından emisyonlar.....                                                | 108        |
| 3.5.7     | Suya salınan emisyonlar .....                                                                 | 108        |
| 3.5.7.1   | Genel bakış .....                                                                             | 108        |
| 3.5.7.2   | Emisyon seviyeleri.....                                                                       | 109        |
| 3.5.7.2.1 | Cıva .....                                                                                    | 109        |
| 3.5.7.2.2 | Sülfürler.....                                                                                | 109        |
| 3.5.8     | Ürünler yoluyla salınan emisyonlar .....                                                      | 110        |
| 3.5.9     | Atık oluşumu .....                                                                            | 110        |
| 3.5.9.1   | Genel bakış .....                                                                             | 110        |
| 3.5.9.2   | Tuzlu su saflaştırmadan kaynaklanan katılar .....                                             | 111        |
| 3.5.9.3   | Kostik filtrelemeden kaynaklanan katılar .....                                                | 112        |
| 3.5.9.4   | Atık su arıtımından kaynaklanan katılar .....                                                 | 112        |
| 3.5.9.5   | Gaz akışlarının arıtılmasından kaynaklanan aktif karbon .....                                 | 112        |
| 3.5.9.6   | Ayrıştırıcı dolgusundan kaynaklanan grafit .....                                              | 112        |
| 3.5.9.7   | İmbik kalıntıları .....                                                                       | 113        |
| 3.5.9.8   | Bakım ve yenilemeden kaynaklanan atıklar.....                                                 | 113        |
| 3.5.9.9   | Atık oluşumu seviyeleri .....                                                                 | 113        |
| 3.5.10    | Kütle denkliği hesaplaması .....                                                              | 115        |
| 3.5.11    | Normalden farklı çalışma koşullarındaki emisyonlar ve atık oluşumu .....                      | 116        |
| 3.5.11.1  | Çalıştırma ve durdurma işlemleri sırasındaki emisyonlar .....                                 | 116        |
| 3.5.11.2  | Olaylar ve kazalar sırasındaki emisyonlar.....                                                | 116        |
| 3.5.11.3  | Hizmetten çıkarma sırasındaki emisyonlar ve atık oluşumu .....                                | 117        |
| 3.6       | DİYAFRAM HÜCRELİ TESİSLERİN EMİSYON VE TÜKETİM SEVİYELERİ VE ATIK ÜRETİMİ .....               | 119        |
| 3.6.1     | Genel bakış .....                                                                             | 119        |
| 3.6.2     | Tüketim seviyeleri .....                                                                      | 119        |
| 3.6.3     | Havaya salınan emisyonlar .....                                                               | 119        |
| 3.6.4     | Suya salınan emisyonlar .....                                                                 | 120        |
| 3.6.5     | Atık oluşumu .....                                                                            | 120        |
| 3.7       | MEMBRAN HÜCRELİ TESİSLERİN EMİSYON VE TÜKETİM SEVİYELERİ VE ATIK ÜRETİMİ .....                | 122        |
| 3.7.1     | Tüketim ve emisyon seviyeleri .....                                                           | 122        |
| 3.7.2     | Atık oluşumu .....                                                                            | 122        |
| 3.8       | KLOR-ALKALİ SAHALARININ TARİHSEL KONTAMİNASYONU .....                                         | 123        |
| 3.8.1     | Genel bakış .....                                                                             | 123        |
| 3.8.2     | Cıva .....                                                                                    | 123        |
| 3.8.3     | PCDD'ler/PCDF'ler, PCB'ler, PCN'ler ve PAH'lar .....                                          | 126        |
| 4         | <b>MEVCUT EN İYİ TEKNİKLERİN BELİRLENMESİNDE DİKKAT EDİLMESİ GEREKEN TEKNİKLER .....</b>      | <b>129</b> |
| 4.1       | CİVA HÜCRELİ TESİSLER.....                                                                    | 130        |
| 4.1.1     | Cıva emisyonlarını azaltma ve cıva ile kontamine olmuş atık oluşumunu azaltma teknikleri..... | 130        |

|           |                                                                                                                |     |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.1.2     | Cıva hücreli tesislerin membran hücreli tesislere dönüştürülmesi .....                                         | 130 |
| 4.1.3     | Hizmetten çıkarma .....                                                                                        | 142 |
| 4.1.3.1   | Hizmetten çıkarma planı .....                                                                                  | 142 |
| 4.1.3.2   | Elementel cıva içeren atıklar veya cıva ile kontamine olmuş atıklar .....                                      | 152 |
| 4.2       | DIYAFRAM HÜCRELİ TESİSLER .....                                                                                | 153 |
| 4.2.1     | Asbest emisyonlarını azaltma ve asbest içeren atık oluşumunu azaltma teknikleri .....                          | 153 |
| 4.2.2     | Asbestsiz diyaframlar .....                                                                                    | 153 |
| 4.2.3     | Asbestli diyafram hücreli tesislerin membran hücreli tesislere dönüştürülmesi .....                            | 158 |
| 4.3       | DIYAFRAM VE MEMBRAN HÜCRELİ TESİSLER .....                                                                     | 161 |
| 4.3.1     | Çevre yönetim sistemleri .....                                                                                 | 161 |
| 4.3.2     | Ham madde tüketimini azaltma teknikleri .....                                                                  | 161 |
| 4.3.2.1   | Tuz .....                                                                                                      | 161 |
| 4.3.2.1.1 | Tuz tipi seçimi .....                                                                                          | 161 |
| 4.3.2.1.2 | Tuz tüketimini azaltma teknikleri .....                                                                        | 162 |
| 4.3.2.1.3 | Diğer üretim proseslerinden kaynaklanan atık suların geri dönüşümü .....                                       | 162 |
| 4.3.2.2   | Su .....                                                                                                       | 164 |
| 4.3.2.2.1 | Genel bakış .....                                                                                              | 164 |
| 4.3.2.2.2 | Tuzlu su devridaimi .....                                                                                      | 164 |
| 4.3.2.2.3 | Diğer proses akışlarının geri dönüşümü .....                                                                   | 165 |
| 4.3.2.2.4 | Tuzlu su filtreleme çamurlarının derişik hale getirilmesi .....                                                | 166 |
| 4.3.2.2.5 | Çözelti madenciliğı için atık su kullanımı .....                                                               | 167 |
| 4.3.2.2.6 | Diğer üretim birimlerinde atık su kullanımı .....                                                              | 168 |
| 4.3.2.2.7 | Çeşitli teknikler .....                                                                                        | 168 |
| 4.3.2.2.8 | Atık su oluşumunu azaltma tekniklerinin birlikte kullanımı .....                                               | 168 |
| 4.3.2.3   | Enerji .....                                                                                                   | 170 |
| 4.3.2.3.1 | Yüksek performanslı çift kutuplu membran hücreleri .....                                                       | 170 |
| 4.3.2.3.2 | Yüksek performanslı membranlar .....                                                                           | 176 |
| 4.3.2.3.3 | Yüksek performanslı elektrotlar ve kaplamalar .....                                                            | 178 |
| 4.3.2.3.4 | Yüksek saflıkta tuzlu su .....                                                                                 | 179 |
| 4.3.2.3.5 | Bir topaklanma önleyici madde olarak demir(III) <i>mezo</i> -tartarat .....                                    | 180 |
| 4.3.2.3.6 | Tek geçişli tuzlu su sistemi .....                                                                             | 182 |
| 4.3.2.3.7 | Hidrojenin kimyasal reaktif olarak veya yanma için yakıt olarak kullanılması .....                             | 185 |
| 4.3.3     | Emisyon izleme teknikleri .....                                                                                | 187 |
| 4.3.3.1   | Genel bakış .....                                                                                              | 187 |
| 4.3.3.2   | Tüm izleme tekniklerinin ortak hususları .....                                                                 | 187 |
| 4.3.3.3   | İzleme teknikleri ve sıklıkları .....                                                                          | 187 |
| 4.3.3.4   | Havadaki klor ve klor dioksinin izlenmesi .....                                                                | 189 |
| 4.3.3.5   | Sudaki serbest klorun izlenmesi .....                                                                          | 191 |
| 4.3.3.6   | Sudaki halojenli organik bileşiklerin izlenmesi .....                                                          | 192 |
| 4.3.4     | Kaza ve olayların çevresel sonuçlarını önleme veya sınırlandırma teknikleri .....                              | 193 |
| 4.3.5     | Havaya salınan emisyonları azaltma teknikleri .....                                                            | 200 |
| 4.3.5.1   | Klor soğurma ünitesi .....                                                                                     | 200 |
| 4.3.5.2   | Klor dioksit emisyonlarını azaltmak için hidrojen peroksit ile yıkama .....                                    | 206 |
| 4.3.5.3   | Karbon tetraklorür içermeyen klor saflaştırma ve geri kazanımı .....                                           | 208 |
| 4.3.5.4   | Ozon tabakasını inceltme potansiyeli olmayan ve düşük küresel ısınma potansiyeline sahip soğutucu akışkanların |     |

|           |                                                                                  |            |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------|------------|
|           | kullanımı.....                                                                   | 210        |
| 4.3.6     | Suya salınan emisyonları azaltma teknikleri .....                                | 213        |
| 4.3.6.1   | Sülfat emisyonlarını azaltma teknikleri .....                                    | 213        |
| 4.3.6.1.1 | Genel bakış .....                                                                | 213        |
| 4.3.6.1.2 | Sodyum sülfatın kristalleştirilmesi.....                                         | 213        |
| 4.3.6.2   | Klorür emisyonlarını azaltma teknikleri.....                                     | 214        |
| 4.3.6.2.1 | Genel bakış.....                                                                 | 214        |
| 4.3.6.2.2 | Nano-filtreleme .....                                                            | 214        |
| 4.3.6.3   | Serbest klor emisyonlarını azaltma teknikleri .....                              | 217        |
| 4.3.6.3.1 | Genel bakış.....                                                                 | 217        |
| 4.3.6.3.2 | Serbest klor emisyonlarını azaltma tekniklerinin hepsi için ortak hususlar .     | 218        |
| 4.3.6.3.3 | Kimyasal indirgeme .....                                                         | 218        |
| 4.3.6.3.4 | Katalitik ayrıştırma .....                                                       | 220        |
| 4.3.6.3.5 | Termal ayrıştırma .....                                                          | 223        |
| 4.3.6.3.6 | Asidik ayrıştırma .....                                                          | 224        |
| 4.3.6.3.7 | Diğer üretim birimlerinde serbest klor içeren atık su akışlarının kullanımı..... | 225        |
| 4.3.6.4   | Klorat emisyonlarını azaltma teknikleri .....                                    | 226        |
| 4.3.6.4.1 | Genel bakış.....                                                                 | 226        |
| 4.3.6.4.2 | Tuzlu suyun asitleştirilmesi .....                                               | 226        |
| 4.3.6.4.3 | Asidik indirgeme.....                                                            | 229        |
| 4.3.6.4.4 | Katalitik indirgeme .....                                                        | 232        |
| 4.3.6.4.5 | Diğer üretim birimlerinde klorat içeren atık su akışlarının kullanımı ...        | 233        |
| 4.3.6.5   | Halojenli organik bileşik emisyonlarını azaltma teknikleri.....                  | 234        |
| 4.3.7     | Sülfürik asit atık oluşumunu azaltma teknikleri .....                            | 235        |
| 4.3.7.1   | Sahada veya saha dışında kullanım.....                                           | 235        |
| 4.3.7.2   | Kullanılmış sülfürik asidin yeniden derişik hale getirilmesi .....               | 236        |
| 4.3.8     | Gürültü emisyonlarını azaltma teknikleri.....                                    | 238        |
| 4.4       | KONTAMİNE OLAN SAHALARIN İYİLEŞTİRİLMESİ İÇİN TEKNİKLER.....                     | 239        |
| 4.4.1     | Genel bakış .....                                                                | 239        |
| 4.4.2     | Saha iyileştirme planı .....                                                     | 239        |
| 4.4.3     | Sınırlama .....                                                                  | 241        |
| 4.4.4     | Kontaminasyon giderme.....                                                       | 243        |
| 4.4.4.1   | Genel bakış .....                                                                | 243        |
| 4.4.4.2   | Isıl salma .....                                                                 | 244        |
| 4.4.4.3   | Toprak yıkama .....                                                              | 246        |
| <b>5</b>  | <b>MEVCUT EN İYİ TEKNİKLERE (MET) İLİŞKİN SONUÇLAR .....</b>                     | <b>249</b> |
|           | KAPSAM.....                                                                      | 249        |
|           | GENEL HUSUSLAR .....                                                             | 250        |
|           | TANIMLAR .....                                                                   | 251        |
|           | MET SONUÇLARI .....                                                              | 252        |
| 5.1       | HÜCRE TEKNİĞİ.....                                                               | 252        |
| 5.2       | CIVA HÜCRELİ TESİSLERİN HİZMETTEN ÇIKARILMASI VEYA DÖNÜŞTÜRÜLMESİ.....           | 253        |
| 5.3       | ATIK SU OLUŞUMU .....                                                            | 255        |
| 5.4       | ENERJİ VERİMLİLİĞİ .....                                                         | 256        |
| 5.5       | EMİSYONLARIN İZLENMESİ.....                                                      | 257        |

|          |                                                                                                             |            |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 5.6      | HAVAYA SALINAN EMİSYONLAR .....                                                                             | 258        |
| 5.7      | SUYA SALINAN EMİSYONLAR .....                                                                               | 260        |
| 5.8      | ATIK OLUŞUMU.....                                                                                           | 262        |
| 5.9      | SAHA İYİLEŞTİRME .....                                                                                      | 263        |
|          | SÖZLÜK.....                                                                                                 | 264        |
| <b>6</b> | <b>GELİŞTİRİLMEKTE OLAN TEKNİKLER .....</b>                                                                 | <b>265</b> |
| 6.1      | GENEL BAKIŞ.....                                                                                            | 265        |
| 6.2      | OKSİJENLE DEPOLARİZE KATOTLAR.....                                                                          | 266        |
| 6.3      | MEMBRAN HÜCRELİ TESİSLERDE DÖRT KADEMELİ KOSTİK BUHARLAŞTIRICI.....                                         | 270        |
| <b>7</b> | <b>SON DEĞERLENDİRMELER VE GELECEKTEKİ ÇALIŞMALARA YÖNELİK ÖNERİLER.....</b>                                | <b>273</b> |
| <b>8</b> | <b>EKLER .....</b>                                                                                          | <b>275</b> |
| 8.1      | KURULU KLOR ÜRETİM KAPASİTELERİ .....                                                                       | 275        |
| 8.2      | CIVA EMİSYONLARINI AZALTMA VE CIVA İLE KONTAMİNE OLMUŞ ATIKLARIN OLUŞUMUNU ÜRETİMİ AZALTMA TEKNİKLERİ ..... | 278        |
| 8.2.1    | Genel bakış.....                                                                                            | 278        |
| 8.2.2    | Civa emisyonlarını azaltma ve civa ile kontamine olmuş atıkların oluşumunu azaltma tekniklerinin özeti..... | 278        |
| 8.2.3    | Hidrojen dahil havaya salınan civa emisyonlarının azaltılması .....                                         | 284        |
| 8.2.3.1  | Proses egzozlarının cıvadan arındırılması .....                                                             | 284        |
| 8.2.3.2  | Hidrojenin cıvadan arındırılması .....                                                                      | 285        |
| 8.2.4    | Suya salınan civa emisyonlarının azaltılması.....                                                           | 286        |
| 8.2.5    | Kostik sodanın cıvadan arındırılması .....                                                                  | 286        |
| 8.2.6    | Civa ile kontamine olmuş atıkların arıtılması .....                                                         | 287        |
| 8.3      | ASBEST EMİSYONLARINI AZALTMA VE ASBEST İÇEREN ATIK OLUŞUMUNU AZALTMA TEKNİKLERİ.....                        | 290        |
|          | <b>SÖZLÜK.....</b>                                                                                          | <b>295</b> |
|          | I. ISO ÜLKE KODLARI .....                                                                                   | 295        |
|          | II. PARA BİRİMLERİ.....                                                                                     | 296        |
|          | III. BU BELGEDE SIKLIKLA KULLANILAN SEMBOLLER .....                                                         | 296        |
|          | IV. BİRİM ÖN EKLERİ .....                                                                                   | 297        |
|          | V. BİRİMLER.....                                                                                            | 297        |
|          | VI. KİMYASAL ELEMENTLER .....                                                                               | 298        |
|          | VII. BU BELGEDE SIKLIKLA KULLANILAN KİMYASAL FORMÜLLER .....                                                | 299        |
|          | VIII. KISALTMALAR VE TANIMLAR .....                                                                         | 300        |
|          | <b>REFERANSLAR .....</b>                                                                                    | <b>303</b> |

## Şekiller Listesi

|             |                                                                                                                                              |     |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 1.1:  | 2012'de dünya klor üretim kapasitelerinin bölge başına düşen payı .....                                                                      | 1   |
| Şekil 1.2:  | AB ve EFTA ülkelerinde klor üretiminin ve tesis kapasite kullanım oranının gelişimi .....                                                    | 2   |
| Şekil 1.3:  | Ocak 2013 itibarıyla AB-27 ve EFTA ülkelerindeki klor-alkali üretim sahaları .....                                                           | 3   |
| Şekil 1.4:  | Ocak 2013 itibarıyla AB-27 ve EFTA ülkelerindeki yıllık klor üretim kapasiteleri .....                                                       | 4   |
| Şekil 1.5:  | AB-27 ve EFTA ülkelerinde hücre tekniklerinin klor üretim kapasitesindeki payı .....                                                         | 6   |
| Şekil 1.6:  | 2012'de AB-27 ve EFTA ülkelerindeki klor uygulamaları .....                                                                                  | 7   |
| Şekil 1.7:  | 2012'de AB-27 ve EFTA ülkelerindeki kostik soda uygulamaları .....                                                                           | 8   |
| Şekil 1.8:  | 2009'da AB-27 ve EFTA ülkelerindeki kostik potas uygulamaları .....                                                                          | 9   |
| Şekil 2.1:  | Üç hücre tekniğinin tipik akış şeması .....                                                                                                  | 14  |
| Şekil 2.2:  | Klor elektroliz hücrelerinin şematik görünümü .....                                                                                          | 15  |
| Şekil 2.3:  | Yatay ve dikey ayrıştırıcılara sahip bir cıvalı elektroliz hücresinin şematik görünümü ...                                                   | 18  |
| Şekil 2.4:  | Bir cıva hücresi odasının görünümü .....                                                                                                     | 20  |
| Şekil 2.5:  | Membran veya cıva ve diyafram hücresi tekniklerinin entegrasyonunun akış şeması .....                                                        | 21  |
| Şekil 2.6:  | Tipik bir tek kutuplu diyafram hücresinin şematik görünümü .....                                                                             | 23  |
| Şekil 2.7:  | Tek kutuplu elektrolizörlerle donatılmış bir açık hava diyafram hücresi odasının görünümü                                                    | 23  |
| Şekil 2.8:  | Membran ve cıva hücresi tekniklerinin entegrasyonunun akış şeması .....                                                                      | 26  |
| Şekil 2.9:  | Tipik bir çift kutuplu membran elektroliz hücresinin şematik görünümü .....                                                                  | 27  |
| Şekil 2.10: | Çift kutuplu elektrolizörlerle donatılmış bir membran hücresi odasının görünümü .....                                                        | 27  |
| Şekil 2.11: | Tek kutuplu elektrolizörlerle donatılmış bir membran hücresi odasının görünümü .....                                                         | 28  |
| Şekil 2.12: | Bir membranın şematik görünümü .....                                                                                                         | 29  |
| Şekil 2.13: | Tek kutuplu ve çift kutuplu elektrolizörlerin basitleştirilmiş şeması .....                                                                  | 30  |
| Şekil 2.14: | Elektrolizör mimarisi .....                                                                                                                  | 30  |
| Şekil 2.15: | Membran hücresi tekniğinde kullanılan tuzlu su sistemi için olası bir yerleşimin akış şeması .....                                           | 34  |
| Şekil 2.16: | İkincil tuzlu su saflaştırma sistemindeki parlatma filtrelerinin görünümü .....                                                              | 35  |
| Şekil 2.17: | İkincil tuzlu su arıtma sistemindeki şelat reçine kulelerinin görünümü .....                                                                 | 36  |
| Şekil 2.18: | Bir klor soğurma ünitesinin görünümü .....                                                                                                   | 46  |
| Şekil 2.19: | Kostik üretim ve depolamasının görünümü .....                                                                                                | 49  |
| Şekil 3.1:  | Cıva hücresi tekniğinde hücre gerilimi ve özgül elektrik enerjisi tüketimine karşı hücre akım yoğunluğu .....                                | 66  |
| Şekil 3.2:  | Farklı klor-alkali elektroliz tekniklerinde özgül elektrik enerjisi tüketimine karşı hücre akım yoğunluğu .....                              | 69  |
| Şekil 3.3:  | Membran hücreli bir tesiste başlıca potansiyel emisyon ve atık kaynakları .....                                                              | 74  |
| Şekil 3.4:  | Batı Avrupa'da (OSPAR ülkeleri) 1977'den 1998'e kadar cıva hücreli tesislerden kaynaklanan cıva emisyonlarının trendi .....                  | 100 |
| Şekil 3.5:  | AB-27 ve EFTA ülkelerinde 1995'ten 2013'e kadar cıva hücreli tesislerden kaynaklanan cıva emisyonlarının trendi .....                        | 101 |
| Şekil 3.6:  | Cıva hücreli tesislerdeki başlıca katı atık kaynakları .....                                                                                 | 111 |
| Şekil 3.7:  | 1977'den 2008'e kadar OSPAR ülkelerindeki klor-alkali tesisleri için ortalama denge farkının trendi .....                                    | 115 |
| Şekil 4.1:  | Bir cıva hücreli tesisin bir membran hücreli tesise dönüştürülmesi için yapılan ana değişiklikler                                            | 130 |
| Şekil 4.2:  | Bir katot üzerine yerleştirilen asbestsiz bir diyaframın görünümü .....                                                                      | 154 |
| Şekil 4.3:  | Çift kutuplu membran hücresi tekniğinin teknolojik gelişiminin özgül elektrik tüketimi ve maksimum akım yoğunlukları üzerindeki etkisi ..... | 171 |
| Şekil 4.4:  | Sermaye maliyetlerine ve elektrik fiyatlarına göre akım yoğunluğunun seçimi .....                                                            | 174 |
| Şekil 4.5:  | Tuzlu su devridaimi ve tek geçişli tuzlu su proseslerinin akış diyagramı .....                                                               | 183 |
| Şekil 4.6:  | İki soğurma kolonlu bir klor soğurma ünitesinin olası yerleşim planının akış diyagramı ...                                                   | 201 |
| Şekil 4.7:  | Bir soğurma kolonuna bağlı bir ejektör sistemine sahip bir klor soğurma ünitesinin olası bir yerleşiminin akış şeması .....                  | 202 |

---

|             |                                                                                                                                    |     |
|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 4.8:  | Bir klor soğurma ünitesinin blöf akımı üzerine kurulu bir katalitik ayrışma sabit yataklı reaktör prosesinin akış diyagramı.....   | 221 |
| Şekil 4.9:  | pH değerinin membranlarda demir hidroksit çökelme konumuna etkisi .....                                                            | 228 |
| Şekil 4.10: | Asidik klorat indirgeme akış şeması .....                                                                                          | 229 |
| Şekil 4.11: | Taipei'deki (Tayvan) bir klor-alkali sahasında kullanılan saha için termal salma sisteminin akış şeması .....                      | 245 |
| Şekil 4.12: | Bir toprak yıkama sisteminin akış şeması.....                                                                                      | 247 |
| Şekil 6.1:  | Oksijenle depolarize katot içeren üç bölmeli, sınırlı boşluklu bir membran hücresinin şematik görünümü (Bayer/Uhde tasarımı) ..... | 267 |
| Şekil 8.1:  | Stade'deki (Almanya) Dow tesisinde asbestin taşınması ve kullanılması örneği .....                                                 | 291 |

## Tablo Listesi

|             |                                                                                                                                                                               |    |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tablo 2.1:  | Farklı elektroliz tekniklerinin temel tipik özellikleri .....                                                                                                                 | 17 |
| Tablo 2.2:  | Bir çift kutuplu ve bir tek kutuplu membran hücreli tesisin tipik konfigürasyonları .....                                                                                     | 31 |
| Tablo 2.3:  | Klor-alkali elektrolizinde kullanılan tipik sodyum klorür bileşimleri .....                                                                                                   | 32 |
| Tablo 2.4:  | Kaynaklarıyla birlikte tipik safsızlıklar, membran hücresi tekniği üzerindeki etkileri ve tipik tuzlu su spesifikasyonları .....                                              | 37 |
| Tablo 2.5:  | Klor gazının sıvılaştırılmasında ödüleşmeler .....                                                                                                                            | 43 |
| Tablo 2.6:  | Klor-alkali elektrolizinde kullanılan tipik potasyum klorür bileşimleri .....                                                                                                 | 52 |
| Tablo 2.7:  | Farklı tedarikçilerden alınan kostik potasın özellikleri .....                                                                                                                | 53 |
| Tablo 3.1:  | Emisyon ve tüketim verilerinin bu bölümdeki tablolarda genel olarak nasıl gösterildiğini açıklayan örnek tablo .....                                                          | 56 |
| Tablo 3.2:  | AB-27 ve EFTA ülkelerinde 2008-2011 yılları arasında bir tuzlu su devridaim sistemi kullanılan klor-alkali tesislerinde ana emisyon ve tüketim seviyelerine genel bakış ..... | 58 |
| Tablo 3.3:  | 2008-2011 yılları arasında AB-27 ve EFTA ülkelerindeki tuzlu su devridaimli klor-alkali tesislerinde tuz tüketimi .....                                                       | 59 |
| Tablo 3.4:  | Kostik üretimi için çözücü olarak su tüketimi .....                                                                                                                           | 60 |
| Tablo 3.5:  | 2008-2011 yılları arasında AB-27 ve EFTA ülkelerindeki klor-alkali tesislerinde atık su oluşumu .....                                                                         | 61 |
| Tablo 3.6:  | Tuzlu su devridaim prosesi kullanılan klor-alkali tesislerinde başlıca yardımcı kimyasalların kullanımı .....                                                                 | 62 |
| Tablo 3.7:  | 2008-2011 yılları arasında AB-27 ve EFTA ülkelerindeki klor-alkali tesislerinde başlıca yardımcı kimyasalların tüketimi .....                                                 | 63 |
| Tablo 3.8:  | AB-27'deki klor-alkali tesislerinin karbon tetraklorür tüketimi .....                                                                                                         | 63 |
| Tablo 3.9:  | AB-27 ve EFTA ülkelerinde klor-alkali elektroliz hücrelerinin çalışma koşulları ve elektrik tüketimi .....                                                                    | 67 |
| Tablo 3.10: | AB-27 ve EFTA ülkelerinde tek kutuplu ve çift kutuplu klor-alkali membran elektroliz hücrelerinin çalışma koşulları ve elektrik tüketimi .....                                | 69 |
| Tablo 3.11: | AB-27 ve EFTA ülkelerindeki klor-alkali tesislerinde hücre çıkışındaki kostik derişimi ve kostik deriştirme için buhar tüketimi .....                                         | 70 |
| Tablo 3.12: | AB-27 ve EFTA ülkelerindeki klor-alkali tesislerinin yardımcı prosesleri için enerji tüketimi .....                                                                           | 71 |
| Tablo 3.13: | AB-27 ve EFTA ülkelerindeki klor-alkali tesislerinin toplam enerji tüketimi .....                                                                                             | 72 |
| Tablo 3.14: | 2008-2011 yılları arasında AB-27 ve EFTA ülkelerinde klor-alkali tesislerinden suya salınan sülfat emisyonları .....                                                          | 77 |
| Tablo 3.15: | 2008-2011 yılları arasında AB-27 ve EFTA ülkelerindeki klor-alkali tesislerinden suya salınan klorür emisyonları .....                                                        | 78 |
| Tablo 3.16: | 2008-2011 yılları arasında AB-27 ve EFTA ülkelerindeki klor-alkali tesislerinden suya salınan serbest klor emisyonları .....                                                  | 79 |
| Tablo 3.17: | 2008-2011 yılları arasında AB-27 ve EFTA ülkelerindeki klor-alkali tesislerinden suya salınan klorat emisyonları .....                                                        | 80 |
| Tablo 3.18: | 2008-2011 yılları arasında AB-27 ve EFTA ülkelerinde klor-alkali tesislerinden suya salınan bromat emisyonları .....                                                          | 81 |
| Tablo 3.19: | 2008-2011 yılları arasında AB-27 ve EFTA ülkelerindeki klor-alkali tesislerinden suya salınan ağır metal emisyonları .....                                                    | 82 |
| Tablo 3.20: | 2008-2011 yılları arasında AB-27 ve EFTA ülkelerindeki klor-alkali tesislerinden suya salınan organik bileşik emisyonları .....                                               | 83 |
| Tablo 3.21: | 2008-2011 yılları arasında AB-27 ve EFTA ülkelerindeki klor-alkali tesislerinden suya salınan halojenli organik bileşik emisyonları .....                                     | 84 |
| Tablo 3.22: | 2008-2011 yılları arasında AB-27 ve EFTA ülkelerindeki klor-alkali tesislerinde birincil tuzlu su arıtması kaynaklı çamur oluşumu .....                                       | 85 |
| Tablo 3.23: | 2008-2011 yılları arasında AB-27 ve EFTA ülkelerindeki klor-alkali tesislerinden havaya salınan klor emisyonları .....                                                        | 87 |
| Tablo 3.24: | 2006'dan 2011'e kadar AB-27'deki klor-alkali tesislerinden kaynaklanan karbon tetraklorür emisyonları .....                                                                   | 88 |
| Tablo 3.25: | 2008'den 2011'e kadar AB-27'deki klor-alkali tesislerinden kaynaklanan soğutucu gaz emisyonları .....                                                                         | 88 |
| Tablo 3.26: | 2008-2011 yılları arasında AB-27 ve EFTA ülkelerindeki klor-alkali tesislerinde sülfürik asit atığı oluşumu .....                                                             | 89 |



|             |                                                                                                                                                               |     |
|-------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tablo 3.27: | 2010 yılında AB-27 ve EFTA ülkelerindeki klor-alkali santrallerinden salınan hidrojen emisyonunun oranı .....                                                 | 90  |
| Tablo 3.28: | 2008-2011 yılları arasında AB-27 ve EFTA ülkelerindeki klor-alkali tesislerinden kaynaklanan gürültü emisyonları .....                                        | 92  |
| Tablo 3.29: | Aralık 2012'de AB-27 ve EFTA ülkelerindeki cıva hücreli tesislerin sahalardaki metalik cıva miktarları .....                                                  | 94  |
| Tablo 3.30: | 2013 yılında cıva hücreli tesislerden kaynaklanan cıva emisyonları .....                                                                                      | 98  |
| Tablo 3.31: | 2002/2003'te üç cıva hücreli tesis için EMECAP projesinden ve Euro Chlor'dan alınan cıva emisyonu verileri .....                                              | 102 |
| Tablo 3.32: | 2008/2009'da AB-27 ve EFTA ülkelerindeki cıva hücreli tesislerin hücre odasından havaya salınan cıva emisyonları .....                                        | 103 |
| Tablo 3.33: | 2005/2006'da Amerika Birleşik Devletleri'ndeki üç cıva hücreli tesisin hücre odasından kaynaklanan kaçak cıva emisyonları .....                               | 104 |
| Tablo 3.34: | 2009 yılında OSPAR ülkelerindeki klor-alkali tesislerinden çıkan proses egzozlarıyla havaya salınan cıva emisyonları .....                                    | 106 |
| Tablo 3.35: | 2008-2011 yılları arasında AB-27 ve EFTA ülkelerindeki cıva hücreli tesislerden suya salınan cıva emisyonları .....                                           | 109 |
| Tablo 3.36: | 2008-2011 yılları arasında AB-27 ve EFTA ülkelerindeki cıva hücreli tesislerin birincil tuzlu su arıtmasından kaynaklanan çamurlardaki cıva derişimleri ..... | 112 |
| Tablo 3.37: | 1998/1999'da Bohus'taki (İsveç) AkzoNobel klor-alkali tesisinde atık oluşumu ve arıtımı .....                                                                 | 114 |
| Tablo 3.38: | Stenungsund'daki (İsveç) Hydro Polymers AB klor-alkali tesisinde atık oluşumu ve arıtımı .....                                                                | 114 |
| Tablo 3.39: | Cıva hücreli tesislerin hizmetten çıkarılması sırasında toplanan, geri kazanılan veya atıkla birlikte atılan cıva .....                                       | 118 |
| Tablo 3.40: | AB-27'deki asbestli diyafram hücreli tesislerde havadaki asbest derişimleri .....                                                                             | 120 |
| Tablo 3.41: | 2009-2011 yılları arasında AB-27'deki membran hücreli tesislerde ikincil tuzlu su arıtmasından kaynaklanan çamur oluşumu .....                                | 122 |
| Tablo 3.42: | AB-27 ve EFTA ülkelerinde cıva ile kontamine klor-alkali sahalalarının toplam sayısının ve kontaminasyon seviyelerinin tahmini .....                          | 124 |
| Tablo 3.43: | AB-27 ve EFTA ülkelerindeki cıva ile kontamine klor-alkali sahalalarının örnekleri .....                                                                      | 125 |
| Tablo 3.44: | PCDD'ler/PCDF'ler, PCB'ler, PCN'ler ve PAH'lar ile kontamine klor-alkali sahalalarının örnekleri .....                                                        | 127 |
| Tablo 4.1:  | Bu bölümde açıklanan her bir tekniğe ilişkin bilgiler .....                                                                                                   | 129 |
| Tablo 4.2:  | Sarpsborg'daki (Norveç) Borregaard cıva hücreli tesisin membran hücreli tesise dönüştürülmesinden elde edilen veriler .....                                   | 134 |
| Tablo 4.3:  | Dünya genelinde farklı klor-alkali tesislerinde membran hücresi tekniğine geçiş sayesinde sağlanan elektrik tasarrufları .....                                | 135 |
| Tablo 4.4:  | Nihai klor kapasitesi 100 kt/yıl olan bir cıva hücreli tesisin hücre odası dönüşümü için yatırım maliyetleri .....                                            | 137 |
| Tablo 4.5:  | 100 kt/yıl klor kapasiteli ve 5 kA/m <sup>2</sup> tasarım akım yoğunluğuna sahip cıva hücreli bir tesisin dönüştürülmesi için yatırım maliyetleri .....       | 138 |
| Tablo 4.6:  | Cıva hücreli tesislerin bildirilen dönüştürme maliyetlerinin karşılaştırılması .....                                                                          | 139 |
| Tablo 4.7:  | 100 kt/yıl klor kapasiteli bir cıva hücreli tesisin dönüştürülmesinden elde edilen ekonomik faydaların tahmini .....                                          | 141 |
| Tablo 4.8:  | Hizmetten çıkarma ve olası kontaminasyon giderme teknikleri sırasında ortaya çıkan kontamine katı maddelere genel bakış .....                                 | 145 |
| Tablo 4.9:  | Hava, su ve atıktaki cıvayı izleme teknikleri .....                                                                                                           | 147 |
| Tablo 4.10: | 2008-2011 yılları arasında AB-27'de suya salınan cıva emisyonu düşük olan cıva hücreli tesislerden örnek veriler .....                                        | 149 |
| Tablo 4.11: | Cıva hücreli tesislerden dönüştürülmüş membran hücreli tesislerin atık sularındaki cıva derişimleri .....                                                     | 150 |
| Tablo 4.12: | 1997 yılında Sarpsborg'daki (Norveç) cıva hücreli Borregaard tesisini hizmetten çıkarma maliyetleri .....                                                     | 150 |
| Tablo 4.13: | 2009'da Sabiñánigo'daki (İspanya) cıva hücreli Ercros tesisini hizmetten çıkarma maliyetleri .....                                                            | 151 |
| Tablo 4.14: | 2009-2011 yılları arasında AB-27'de düşük atık su üretimine sahip diyafram ve membran hücreli tesislerden örnek veriler .....                                 | 169 |

|             |                                                                                                                                                               |     |
|-------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tablo 4.15: | 100 kt/yıl klor kapasiteli çift kutuplu membran hücreli bir tesis için akım yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak hücre ve elektrolizör sayısı .....             | 171 |
| Tablo 4.16: | Akım yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak en son tekniği kullanan çift kutuplu membran hücreli elektrolizörlerin elektrik tüketimi .....                        | 172 |
| Tablo 4.17: | Optimum çalışma koşulları altında yeni çift kutuplu membran hücreli elektrolizörlerin beklenen elektrik tüketimi .....                                        | 172 |
| Tablo 4.18: | 500 kt/yıl klor üretim kapasitesine sahip membran hücreli bir tesis için tipik üretim maliyetleri.....                                                        | 173 |
| Tablo 4.19: | Bir elektroliz ünitesinin değiştirilmesi için basit geri ödeme sürelerinin maliyet hesaplaması.....                                                           | 175 |
| Tablo 4.20: | Çözelti madenciliği ile çıkarılmış tuzlu su kullanılan membran hücreli tesislerde tuzlu suyun yeniden derişik hale getirilmesi için enerji tüketimi .....     | 184 |
| Tablo 4.21: | Diyafram ve membran hücreli tesisler ile ilgili kirleticiler için izleme teknikleri ve sıklıkları.....                                                        | 188 |
| Tablo 4.22: | Üç farklı izleme yöntemi kullanan membran hücreli bir tesisin atık sularındaki halojenli organik bileşiklerin derişimleri .....                               | 192 |
| Tablo 4.23: | Sıvı klorun depolanmasıyla ilgili bazı önleyici ve düzeltici tekniklerin veya acil durum tekniklerinin listesi.....                                           | 196 |
| Tablo 4.24: | Bir klor-alkali tesisinin yükleme alanlarındaki bazı önleyici ve düzeltici tekniklerin veya acil durum tekniklerinin listesi.....                             | 198 |
| Tablo 4.25: | 2007-2011 arasında AB-27'deki klor soğurma ünitesinden klor emisyonu düşük olan tesislerden örnek veriler.....                                                | 204 |
| Tablo 4.26: | Klor sıvılaştırma için klor-alkali tesislerinde sıklıkla kullanılan soğutucu akışkanların avantaj ve dezavantajları.....                                      | 211 |
| Tablo 4.27: | Tuzlu su tahliyesini veya baryum sülfat çökeltmesi yerine nano-filtreleme uygulayan tesisler için işletme maliyeti tasarrufu örnekleri.....                   | 216 |
| Tablo 4.28: | 2008-2011 yılları arasında AB-27'de suya salınan serbest klor emisyonları düşük olan klor-alkali tesislerinden örnek veriler .....                            | 219 |
| Tablo 4.29: | Katalitik sabit yataklı ayırma veya kimyasal indirgeme kullanılarak kısmi hipoklorit imhası için tipik işletme maliyetleri .....                              | 222 |
| Tablo 4.30: | 2009-2011 yılları arasında AB-27'de tuzlu su asitleştirme uygulayan ve suya saldığı klorat emisyonu düşük olan membran hücreli tesislerden örnek veriler..... | 227 |
| Tablo 4.31: | 2008-2011 yılları arasında AB-27'de asidik indirgeme uygulayan ve suya saldığı klorat emisyonu düşük olan membran hücreli tesislerden örnek veriler.....      | 230 |
| Tablo 4.32: | Sahadaki bir sülfürik asit yeniden deriştirme sisteminden tipik işletme verileri .....                                                                        | 237 |
| Tablo 4.33: | Cıva ile kontamine olmuş toprakların arındırılması için potansiyel teknikler.....                                                                             | 243 |
| Tablo 7.1:  | Klor-Alkali Üretimine İlişkin MET-Ref'nin gözden geçirilmesi sürecinin önemli kilometre taşları .....                                                         | 273 |
| Tablo 8.1:  | 1 Ocak 2013 itibarıyla AB-27 ve EFTA ülkelerindeki kurulu klor üretim kapasiteleri .....                                                                      | 275 |
| Tablo 8.2:  | 2005-2011 yılları arasında Stenungsund'daki (İsveç) INEOS ChlorVinyls tesisinde uygulanan tekniklere ve cıva emisyonu seviyelerine genel bakış.....           | 281 |
| Tablo 8.3:  | 2005-2011 yılları arasında Antwerp-Lillo'daki (Belçika) Solvin tesisinde uygulanan tekniklere ve cıva emisyonu seviyelerine genel bakış .....                 | 282 |
| Tablo 8.4:  | En iyi şekilde elde edilebilecek havaya ve suya salınan cıva emisyonu seviyeleri ve ürünler aracılığıyla yaşanan cıva kayıpları .....                         | 283 |
| Tablo 8.5:  | Cıva ile kontamine olmuş atıkların arıtılmasına yönelik tekniklere genel bakış ve tipik performans seviyeleri.....                                            | 288 |

## KAPSAM

Klor-alkali üretimine ilişkin bu MET-Ref, 2010/75/AB sayılı Direktif Ek I 4.2(a) ve 4.2(c) Bölümlerinde belirtilen belirli endüstriyel faaliyetleri, yani klor-alkali kimyasallarının (klor, hidrojen, potasyum hidroksit ve sodyum hidroksit) tuzlu suyun elektrolizi ile üretimini kapsar.

Bu belge özellikle aşağıdaki prosesleri ve faaliyetleri kapsar:

- tuzun depolanması;
- tuzlu suyun hazırlanması, saflaştırılması ve yeniden doygunlaştırılması;
- tuzlu suyun elektrolizi;
- sodyum/potasyum hidroksitin derişik hale getirilmesi, saflaştırılması, depolanması ve taşınması;
- klorun soğutulması, kurutulması, saflaştırılması, sıkıştırılması, sıvılaştırılması, depolanması ve taşınması;
- hidrojenin soğutulması, saflaştırılması, sıkıştırılması, depolanması ve taşınması;
- cıva hücreli tesislerin membran hücreli tesislere dönüştürülmesi;
- cıva hücreli tesislerin hizmetten çıkarılması;
- klor-alkali üretim sahalarının iyileştirilmesi / ıslahı.

Bu MET-Ref belgesinde aşağıdaki faaliyetler veya prosesler ele alınmamaktadır:

- klor üretimi için hidroklorik asidin elektrolizi;
- sodyum klorat üretimi için tuzlu suyun elektrolizi; bu, Büyük Hacimli İnorganik Kimyasallar – Katılar ve Diğer Sanayi (LVIC-S) hakkındaki MET referans belgesi kapsamındadır;
- alkali veya toprak alkali metaller ve klor üretimi için erimiş tuzların elektrolizi; bu, Demir Dışı Metal Endüstrileri (NFM) hakkındaki MET referans belgesi kapsamındadır;
- cıva hücresi tekniği ile üretilen alkali metal amalgam kullanılarak alkolatlar, ditiyonitler ve alkali metaller gibi özel ürünlerin üretimi;
- elektroliz dışındaki proseslerle klor, hidrojen veya sodyum/potasyum hidroksit üretimi.

Bu MET-Ref belgesinde klor-alkali üretiminin aşağıdaki yönleri ele alınmamaktadır çünkü bunlar Kimya Sektöründe Yaygın Atık Su ve Atık Gaz Arıtma/Yönetim Sistemlerine (CWW) ilişkin MET referans belgesi kapsamında yer almaktadır:

- akış aşağı yönündeki bir arıtma tesisinde atık suyun arıtılması;
- çevre yönetim sistemleri;
- gürültü emisyonları.

Bu belge kapsamındaki faaliyetlerle ilgili diğer referans belgeler şunlardır:

| Referans belge                                                                                | Konu                                                              |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| Kimya Sektöründe Yaygın Atık Su ve Atık Gaz Arıtma/Yönetim Sistemlerine İlişkin MET-Ref (CWW) | Yaygın atık su ve atık gaz arıtma/yönetim sistemleri              |
| Ekonomi ve Çapraz Ortam Etkileri (ECM)                                                        | Tekniklerin ekonomisi ve çapraz ortam etkileri                    |
| Depolamadan Kaynaklanan Emisyonlar (EFS)                                                      | Malzemelerin depolanması ve taşınması                             |
| Enerji Verimliliği (ENE)                                                                      | Enerji verimliliğinin genel yönleri                               |
| Endüstriyel Soğutma Sistemleri (ICS)                                                          | Su ile dolaylı soğutma                                            |
| Büyük Yakma Tesisleri (LCP)                                                                   | 50 MW veya daha fazla nominal ısı girişiyle sahip yakma tesisleri |
| Genel İzleme İlkeleri (MON)                                                                   | Emisyonların ve tüketim izlemenin genel yönleri                   |
| Atık Yakma (WI)                                                                               | Atık yakma                                                        |
| Atık Arıtma Endüstrileri (WT)                                                                 | Atık arıtma                                                       |

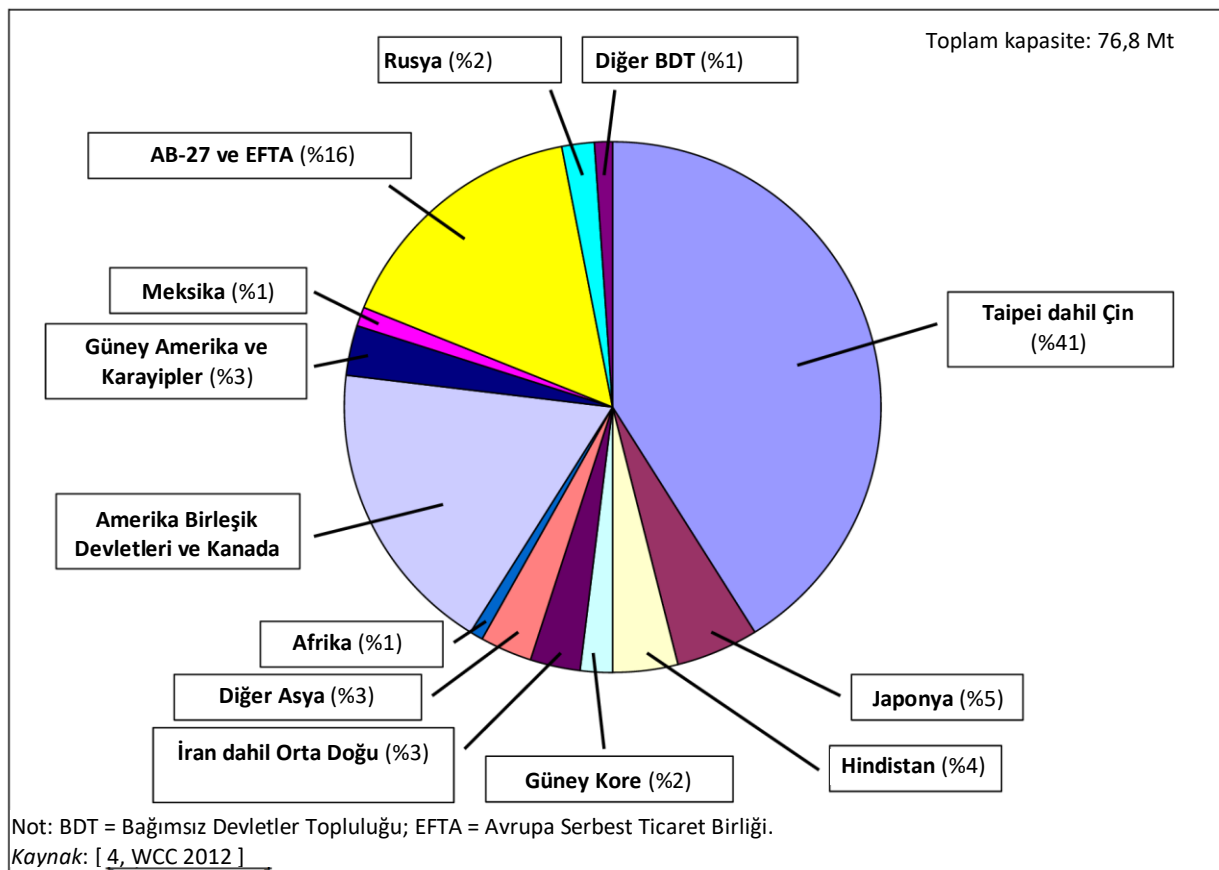
Bu MET-Ref, Direktifin kapsamında olmadıklarından dolayı, spesifik olarak iş yeri güvenliği veya ürün güvenliğiyle ilgili olan konuları **içermez**. Bunlar, yalnızca Direktif kapsamındaki konuları etkiledikleri durumlarda ele alınmaktadır. Dolayısıyla, belge aynı zamanda kazaların ve olayların **çevresel sonuçlarını** önlemeye veya sınırlamaya yönelik teknikleri de kapsar.

## 1 GENEL BİLGİLER

### 1.1 Klor-alkali sektörünün endüstriyel ve ekonomik gelişimi

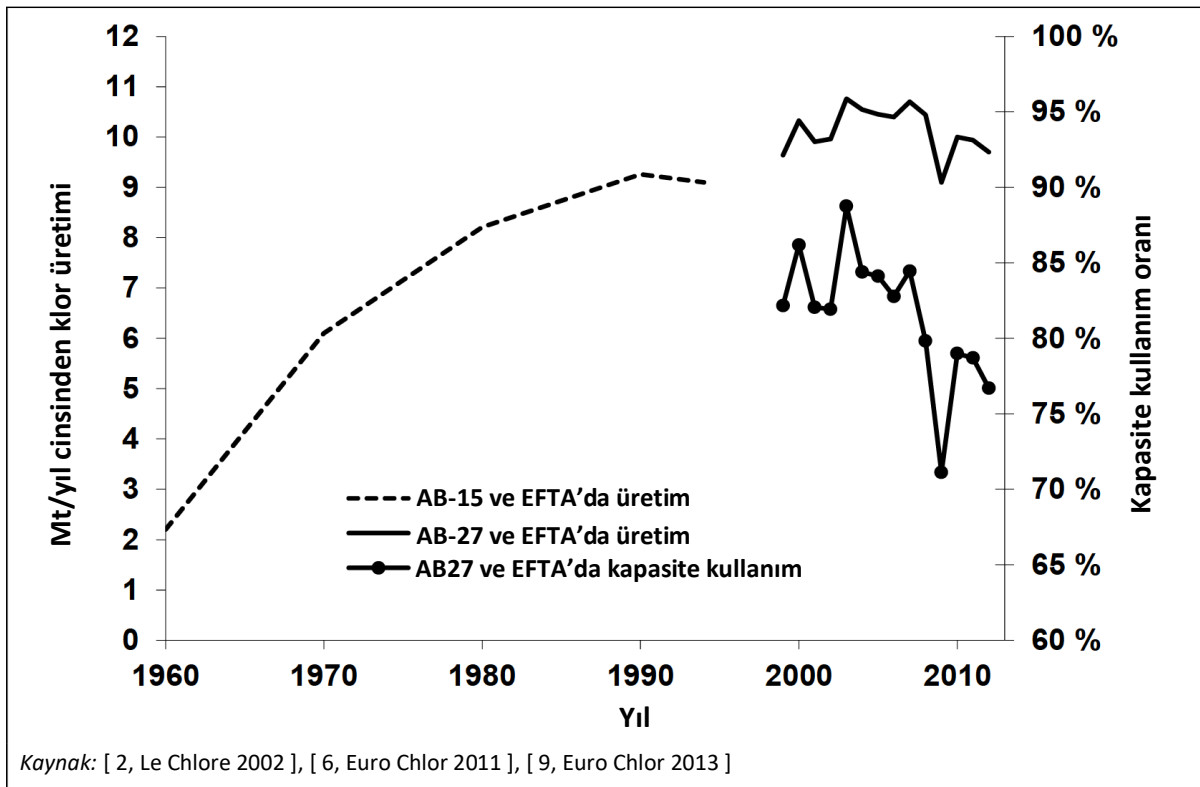
Klor-alkali sanayisinde, tuzlu suyun elektrolizi ile klor, sodyum/potasyum hidroksit (kostik soda/potas olarak da adlandırılır) ve hidrojen üretilir.

2012 yılında dünyada toplam klor üretim kapasitesi 76,8 Mt olarak tahmin edilmiştir. Şekil 1.1’de, 2012 yılında bölge başına kurulu üretim kapasitelerinin payı gösterilmektedir. 2007 yılı, küresel ölçekte, klor-alkali endüstrisi için rekor bir büyüme yılı oldu ancak daha sonra 2008 ve 2009 yıllarında ekonomik kriz nedeniyle büyük bir daralma yaşandı. 2010 yılında küresel endüstri yeniden büyüme yoluna girdi. Ancak, Amerika Birleşik Devletleri, Avrupa ve Japonya’da nispeten düşük yeni kapasite bekleniyor. Dünyanın daha az gelişmiş bölgelerinde daha fazla büyüme olacağı tahmin ediliyor. Çin, küresel klor-alkali kapasite artışının lokomotifi olmaya devam edecektir [ 4, WCC 2012 ], [ 5, CMAI 2010 ].



Şekil 1.1: 2012’de dünya klor üretim kapasitelerinin bölge başına düşen payı

Şekil 1.2’de, 1960’dan beri Avrupa’da klor üretiminin ve tesis kapasite kullanım oranının nasıl geliştiğine dair bir genel bakış sunulmaktadır. AB-15 ve EFTA ülkelerinde, üretim 1960’ta yaklaşık 2 Mt iken 1990’ların ortalarında yaklaşık 9 Mt’ye istikrarlı bir şekilde yükselmiştir. AB-27 ve EFTA ülkelerindeki üretim, dünya çapındaki ekonomik kriz nedeniyle 2009 yılında 9,1 Mt’ye keskin bir düşüş yaşayarak 21. yüzyılın ilk on yılında 9,6 ile 10,8 Mt arasında dalgalanmıştır. Aynı şekilde tesis kapasite kullanım oranı %80 ile %90 arasında dalgalanmış ve 2009’da keskin bir düşüşle %71’e inmiştir. 2010’dan itibaren klor üretim ve kapasite kullanım oranı 2009’dakinden daha yüksek düzeylerde seyretmiş, ancak yine de kriz öncesi seviyelere ulaşamamıştır [ 2, Le Chlore 2002 ], [ 6, Euro Chlor 2011 ], [ 9, Euro Chlor 2013 ].

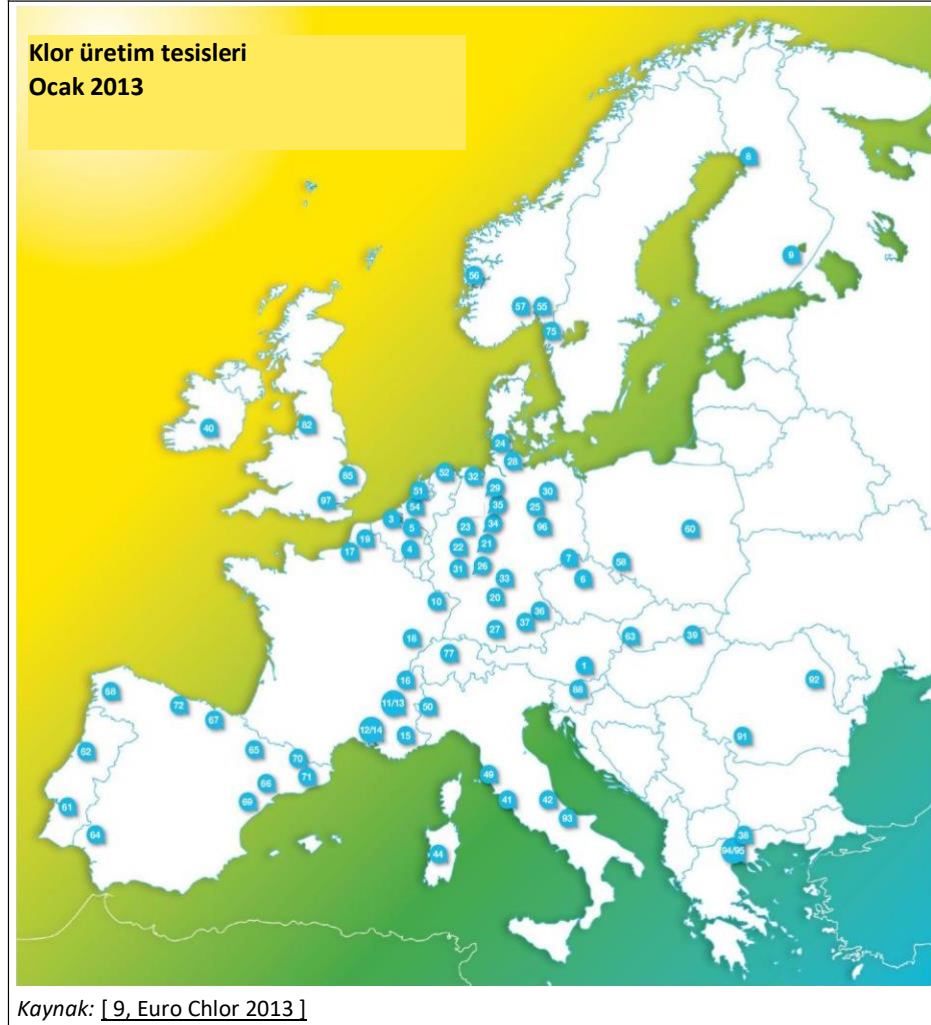


Şekil 1.2: AB ve EFTA ülkelerinde klor üretiminin ve tesis kapasite kullanım oranının gelişimi

Klor-alkali endüstrisi, AB-27 ve EFTA ülkelerinde kimya endüstrisinin yaklaşık %55'ini oluşturmaktadır ve 2008 yılında yaklaşık 770 milyar avro ciro elde etmiştir. Klor-alkali endüstrisi doğrudan yaklaşık 39.000 kişiyi istihdam ederken, çok sayıda akış aşağı yönlü faaliyet dikkate alındığında yaklaşık 2.000.000 işin doğrudan veya dolaylı olarak klor ve kostik soda kullanımıyla ilgili olduğu tahmin edilmektedir [ 7, Euro Chlor 2010 ], [ 8, Euro Chlor 2011 ].

## 1.2 AB-27 ve EFTA ülkelerindeki klor-alkali üretim sahalarının coğrafi dağılımı ve endüstri büyüklüğü

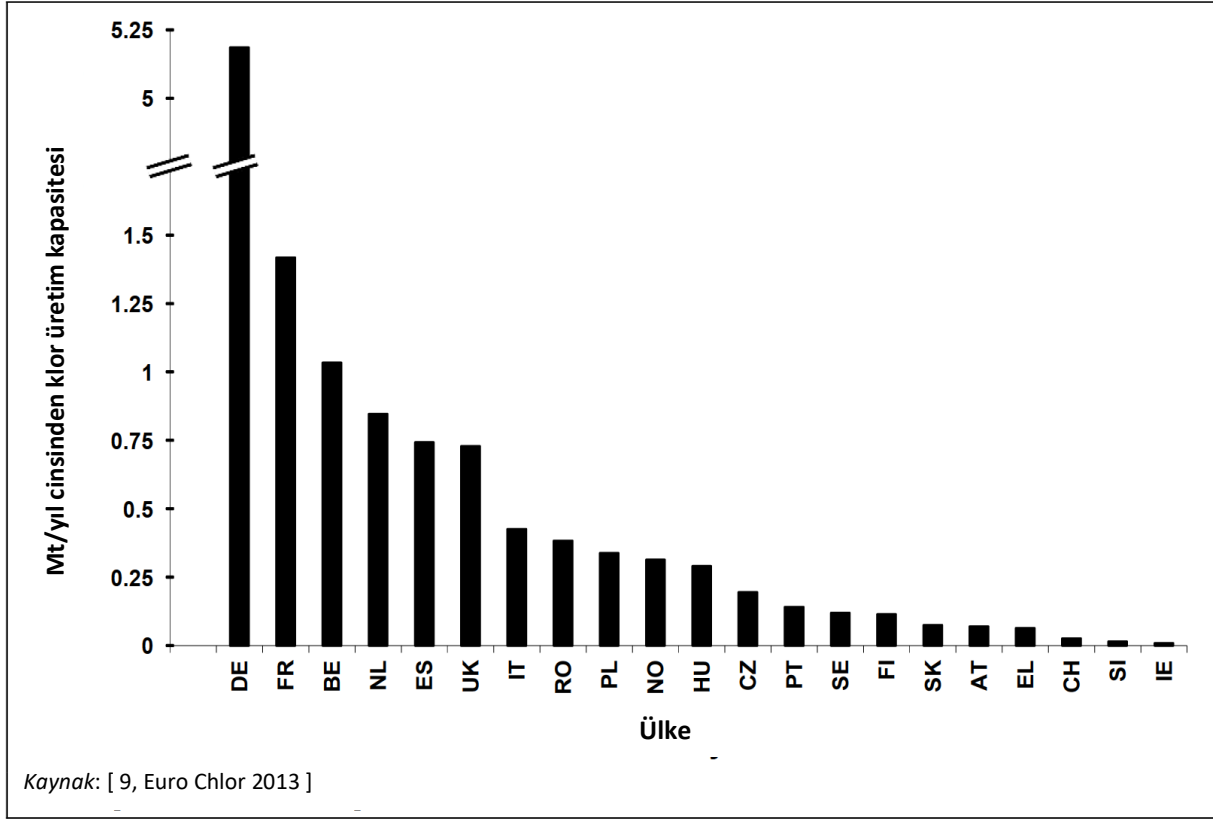
2012 yılında, AB-27 ve EFTA ülkelerinin 21 tanesinde (Şekil 1.3) toplam 12,2 Mt/yıl klor kapasiteli 75 klor-alkali tesisinde, ortak ürünleri sodyum/potasyum hidroksit ve hidrojen ile birlikte klor üretilmiştir. 66 tesiste yalnızca sodyum hidroksit, beş tesiste ise yalnızca potasyum hidroksit ve dört tesiste her iki ürün birden üretilmiştir. Klor üretim kapasitesinin yaklaşık %3-4'ü potasyum hidroksit üretimiyle ve yaklaşık %96-97'si sodyum hidroksit üretimi ile birleşik olarak verilmektedir. Tesislerin ayrıntılı bir listesi Ekte yer alan Tablo 8.1'de verilmiştir [ 3, Euro Chlor 2011 ], [ 9, Euro Chlor 2013 ].



Şekil 1.3: Ocak 2013 itibarıyla AB-27 ve EFTA ülkelerindeki klor-alkali üretim sahaları

Avrupa'da klor-alkali sektörü zamanla gelişmiş ve çeşitli bölgelere dağılmıştır. Nispeten küçük birçok tesis halen faaliyet göstermektedir, ancak son birkaç yılda durgun piyasalar ve cıva hücresi üretiminin yakında kademeli olarak sonlandırılacağına dair endişeler nedeniyle kapatılan tesisler olmuştur [ 60, SRI Consulting 2008 ]. Klor ve kostik hemen hemen eşit miktarlarda üretilen ortak ürünler olduğu için, kostik imalat sanayisinin dağılımı temelde klor imalat sanayisinin dağılımı ile aynıdır.

Şekil 1.4'te, Ocak 2013 itibarıyla AB-27 ve EFTA ülkelerindeki yıllık klor üretim kapasiteleri gösterilmektedir. Almanya, Avrupa üretim kapasitesinin yaklaşık %41'ini oluşturan, açık ara en büyük klor üretim kapasitesine sahip ülkedir ve onu Fransa, Belçika, Hollanda, İspanya ve Birleşik Krallık izlemektedir.



Şekil 1.4: Ocak 2013 itibarıyla AB-27 ve EFTA ülkelerindeki yıllık klor üretim kapasiteleri



### 1.3 Kullanılan teknikler

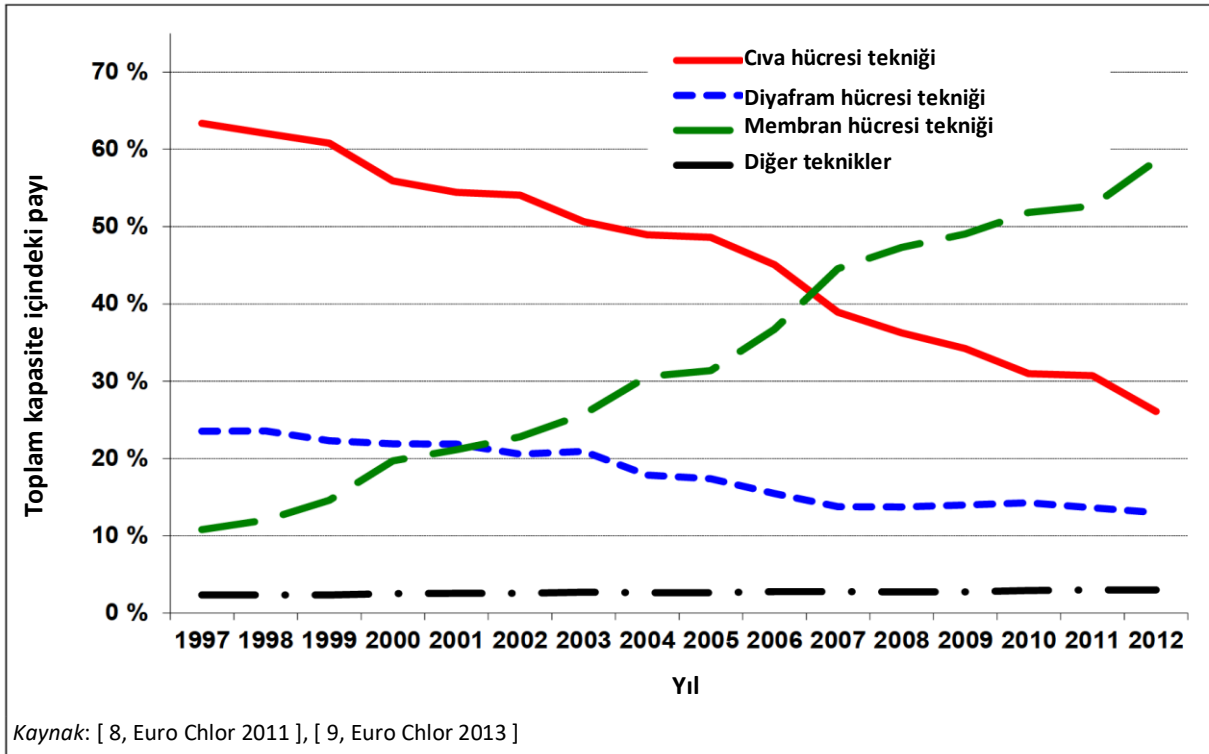
Klor-alkali üretimi için uygulanan temel teknikler cıva, diyafram ve membran hücresi elektrolizidir ve genellikle besleme malzemesi olarak sodyum klorür veya potasyum hidroksit üretimi için daha düşük miktarda potasyum klorür kullanılır. Klorun üretildiği diğer elektrokimyasal prosesler, hidroklorik asidin elektrolizini ve klorun bir ortak ürün olduğu erimiş alkali metal ve alkalın toprak metal klorürlerinin elektrolizini içerir. 2012 yılında, bunlar AB-27 ve EFTA ülkelerinde toplam klor üretim kapasitesinin yaklaşık %3'üne karşılık geliyordu. Ayrıca, Almanya'daki iki tesis, cıva hücresi tekniğini kullanarak klor ile birlikte alkolatlar ve tiyosülfatlar üretmektedir [ 9, Euro Chlor 2013 ].

Elektrokimyasal proseslerin yanı sıra klor, hidroklorik asidin oksijenle katalitik oksidasyonu (Deacon prosesi) gibi kimyasal yollarla da üretilebilir. İlgili kimyasalların aşındırıcı olması ve yüksek sıcaklık ve basıncın gerekmesi nedeniyle pahalı malzemeler kullanılmalıdır. 1990'dan beri Japonya'da bir ticari tesisin yılda 60 kt klor ürettiği bildirilirken [ 1, Ullmann's 2006 ] Antwerp'teki BASF, 2011 yılında rutenyum katalizörü kullanan yeni bir tesisi faaliyete geçirmiştir.

Kostik soda üretimi için, sodyum klorürün elektrolizine alternatif bir yol, kireç-soda prosesidir. 2011 itibarıyla bu proses, Avrupa'da sodyum klorürün elektrolizine kıyasla karlı bir proses olarak görülmemektedir. Romanya'daki bir tesiste kireç-soda prosesinin kullanıldığı bildirilmiştir [ 223, ICIS Chemical Business 2010 ]. Doğal sodyum karbonat maden yataklarının bulunduğu Amerika Birleşik Devletleri'nde ise durum farklı görünmektedir. 2000 yılında, bu proses toplam dünya kostik soda kapasitesinin %1-2'sini oluştuyordu [ 10, Kirk-Othmer 2002 ].

20. yüzyılın sonuna kadar Avrupa'da cıva hücresi tekniği, Amerika Birleşik Devletleri'nde diyafram hücresi tekniği ve Japonya'da membran hücresi tekniği hakimdi. Ancak bu, 21. yüzyılın ilk on yılında değişti. 1984 yılından bu yana, cıva hücresi tekniğine dayalı hiçbir yeni tesis inşa edilmemiş ve diyafram hücreli sadece birkaç tesis inşa edilmiştir. Hindistan ve Çin'de yapılanlar da dahil olmak üzere tüm yeni tesisler hem ekonomik hem de ekolojik açıdan son derece gelişmiş bir teknik olan membran hücresi tekniğine dayanmaktadır [ 1, Ullmann's 2006 ].

1997'den 2012'ye kadar olan dönemde, AB-27 ve EFTA ülkelerinde cıva ve diyafram hücresi tekniklerinin payı sırasıyla %63'ten %26'ya ve %24'ten %14'e düşerken, membran hücresi tekniğinin payı beş katına çıkaran %11'den %59'a yükselmiştir (Şekil 1.5). Bu değişikliğin nedenleri arasında hizmet ömrünün sonuna gelmiş tesislerin değiştirilmesi ihtiyacı ve cıva hücreli tesislerden kaynaklanan cıva emisyonlarına ilişkin çevresel kaygılar yer almaktadır.



Şekil 1.5: AB-27 ve EFTA ülkelerinde hücre tekniklerinin klor üretim kapasitesindeki payı

Klor ve kostik soda üretimi için cıva hücresi tekniğinin kullanılmasındaki düşüş trendine rağmen, 2012'de AB-27'deki kostik potas üretiminin çoğu hala bu tekniğe dayalıydı. Kostik potas üretmek için membran hücresi tekniğini kullanan  $\leq 40$  kt/yıl kapasiteli sadece iki küçük tesis vardı, ancak Avrupa dışında faaliyet gösteren daha büyük tesisler bulunmaktaydı [ 9, Euro Chlor 2013 ], [ 42, Euro Chlor 2010 ].

2012 yılında, cıva hücreli tesislerin küresel klor üretim kapasitesinin, toplam klor kapasitesinin %6-7'sine denk gelen yaklaşık 5.0 Mt/yıl olduğu tahmin edilmiştir [ 11, UNEP 2012 ].

Diyafram hücreli tesislerin küresel klor üretim kapasitesi 2010 yılında yaklaşık 20 Mt/yıl düzeyindeydi ve bu, toplam dünya klor üretim kapasitesinin %26'sına tekabül etmektedir. Diyafram hücreli tesislerin küresel kapasitesinin yaklaşık %13'ü asbestsiz diyaframlara dayanırken, bu oran AB-27'de yaklaşık %30'dur [ 215, Alman Bakanlığı 2011 ].

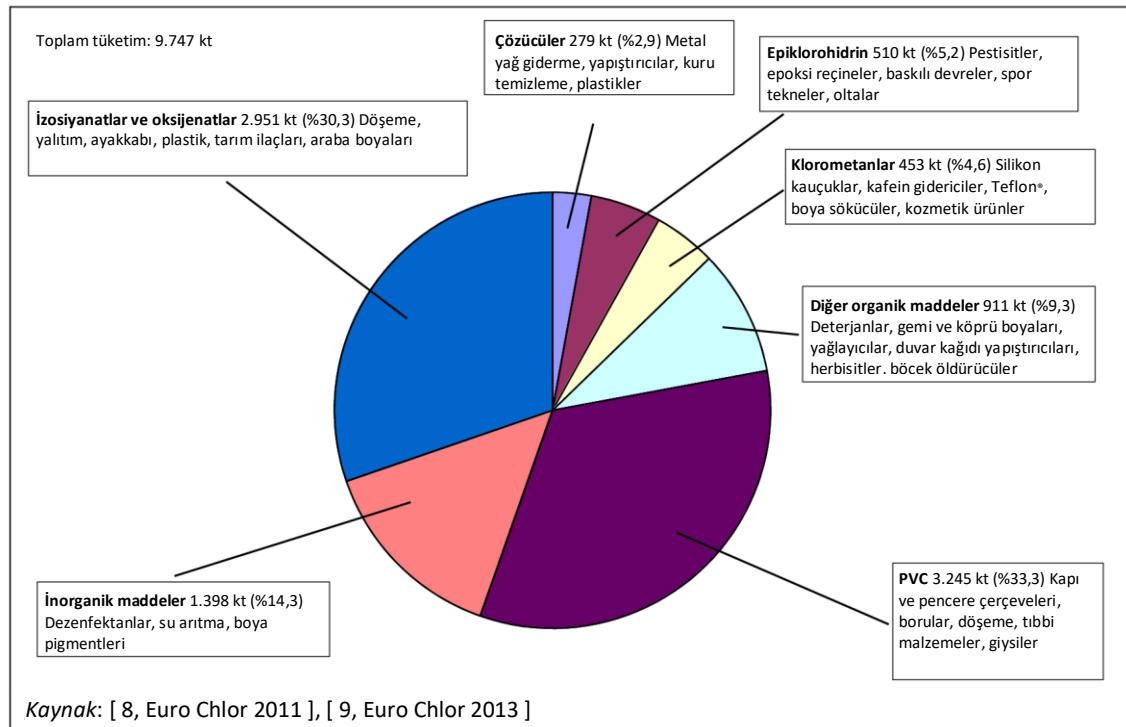
## 1.4 Klor-alkali ürünler ve kullanımları

### 1.4.1 Klor tüketimi

Klor, çoğunlukla klorlu organik bileşiklerin sentezinde kullanılır. PVC ve izosiyanatlar, AB-27 ve EFTA ülkelerinde klor-alkali üretiminin ana itici güçleridir.

Klorun ekonomik bir şekilde depolanması ve taşınması zor olduğundan klor genellikle tüketicilerin yakınında üretilir. Başka çözümler bulunamadığında, klor boru hattıyla (tipik olarak  $\leq 10$  km mesafelerde) veya kara yolu ve demir yolu ile taşınır.

Şekil 1.6'da, 2012 yılında AB-27 ve EFTA ülkelerindeki klor uygulamaları gösterilmektedir.



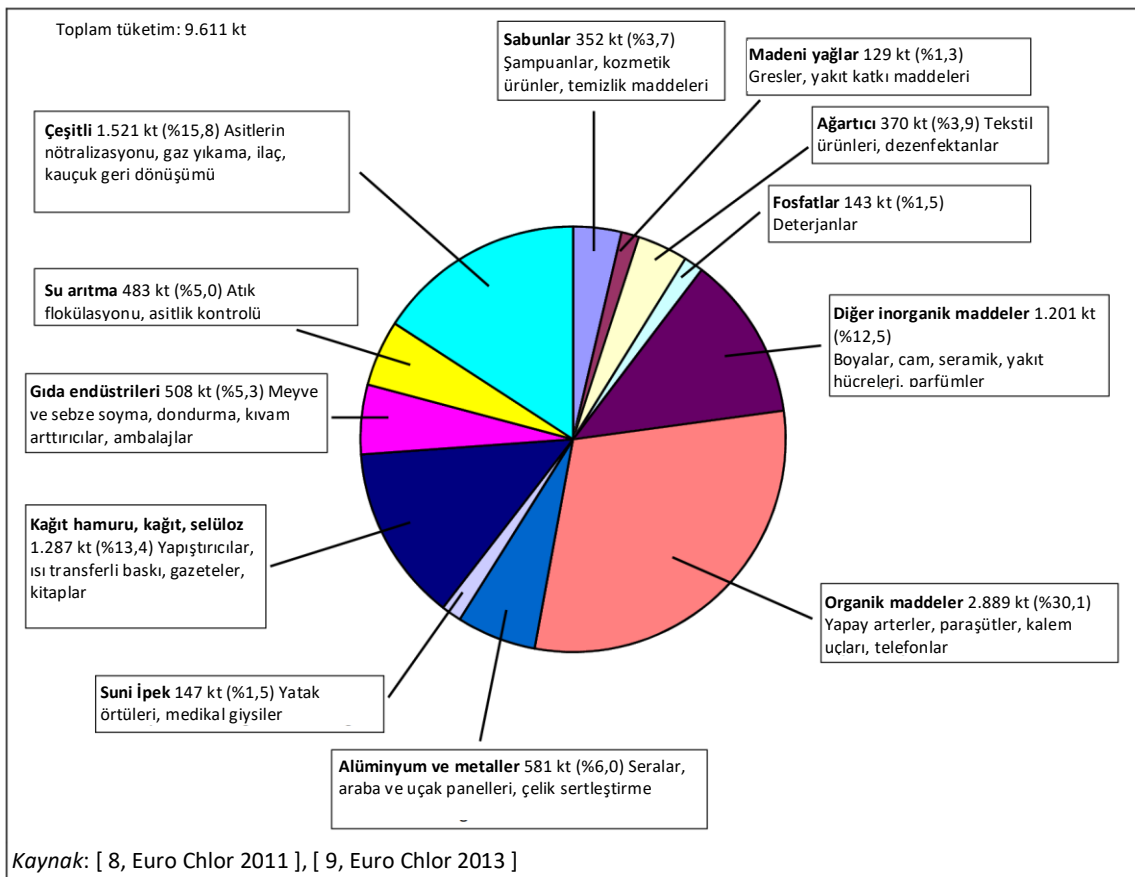
Şekil 1.6: 2012'de AB-27 ve EFTA ülkelerindeki klor uygulamaları

2010 yılında, AB-27 ve EFTA ülkelerine klor ithalatı 8,9 kt, klor ihracatı ise 32 kt düzeyinde gerçekleşmiş olup bu rakamlar o zamanki 9.999 kt'lik toplam üretime kıyasla çok düşük seviyelerdeydi [ 6, Euro Chlor 2011 ]. 2012 yılında yaklaşık 570 kt klor demir yolu ve kara yolu ile taşınmıştır; bu, klorun yaklaşık %94'ünün diğer kimyasal prosesler için aynı veya bitişik sahalarda kullanıldığı anlamına gelmektedir [ 9, Euro Chlor 2013 ]. Klor ve kostik üretimi, PVC endüstrisi ve PVC üretiminde kullanılan ara ürünler de dahil olmak üzere, alt sektörlerle tamamen bağlantılıdır.

### 1.4.2 Sodyum hidroksit tüketimi

Sodyum hidroksit (kostik soda olarak da adlandırılır) üretim miktarı klorunkiyle orantılıdır. Üretim miktarlarının oranı, moleküler ağırlıkların oranına ( $40,00 / 35,45 = 1,128$ ) neredeyse eşittir, ancak elektrotlarda meydana gelen yan reaksiyonlardan ve diyafram ve membran hücresi tekniğinde hidroksitin ayırıcı aracılığıyla difüzyonundan etkilenir. Uygulamada, bu oran 1,070 ile 1,128 arasında değişmektedir [ 3, Euro Chlor 2011 ].

Müşterilerin gereksinimleri nedeniyle, sodyum hidroksit ticari olarak iki biçimde üretilir: Ağırlıkça %50'lik bir çözelti (en yaygın) olarak ve daha az sıklıkla katı halde granül, pul veya döküm şekilleri olarak. Sodyum hidroksitin daha düşük konsantrasyonlarda tedarik edildiği ve/veya doğrudan kullanıldığı uygulamalar da vardır. Şekil 1.7'de, 2012 yılında AB-27 ve EFTA ülkelerindeki kostik soda uygulamaları gösterilmektedir.



Şekil 1.7: 2012'de AB-27 ve EFTA ülkelerindeki kostik soda uygulamaları

Yakın zamana kadar, AB-27 ve EFTA ülkeleri net sodyum hidroksit ihracatçısıydı. Örneğin 2010 yılında sıvı ve katı sodyum hidroksit ithalatı sırasıyla 601 kt ve 46 kt, ihracatı ise sırasıyla 785 kt ve 90 kt olarak gerçekleşmiştir [ 6, Euro Chlor 2011 ]. Ancak 2013 yılında, sıvı sodyum hidroksit ithalatı 803 kt, ihracatı ise 632 kt [ 345, Platts 2014 ] düzeyinde gerçekleşerek AB-28 ilk kez net ithalatçı olmuştur [ 345, Platts 2014 ].

### 1.4.3 Klor/sodyum hidroksit: Hassas bir denge

Klor ve sodyum hidroksitin sabit oranlarda birlikte üretimi, klor-alkali endüstrisi için her zaman bir sorun olmuştur. Her ürün, farklı pazar dinamikleri ile çok farklı bir son kullanım için üretilir ve bu iki ürüne olan talebin çakışması nadirdir.

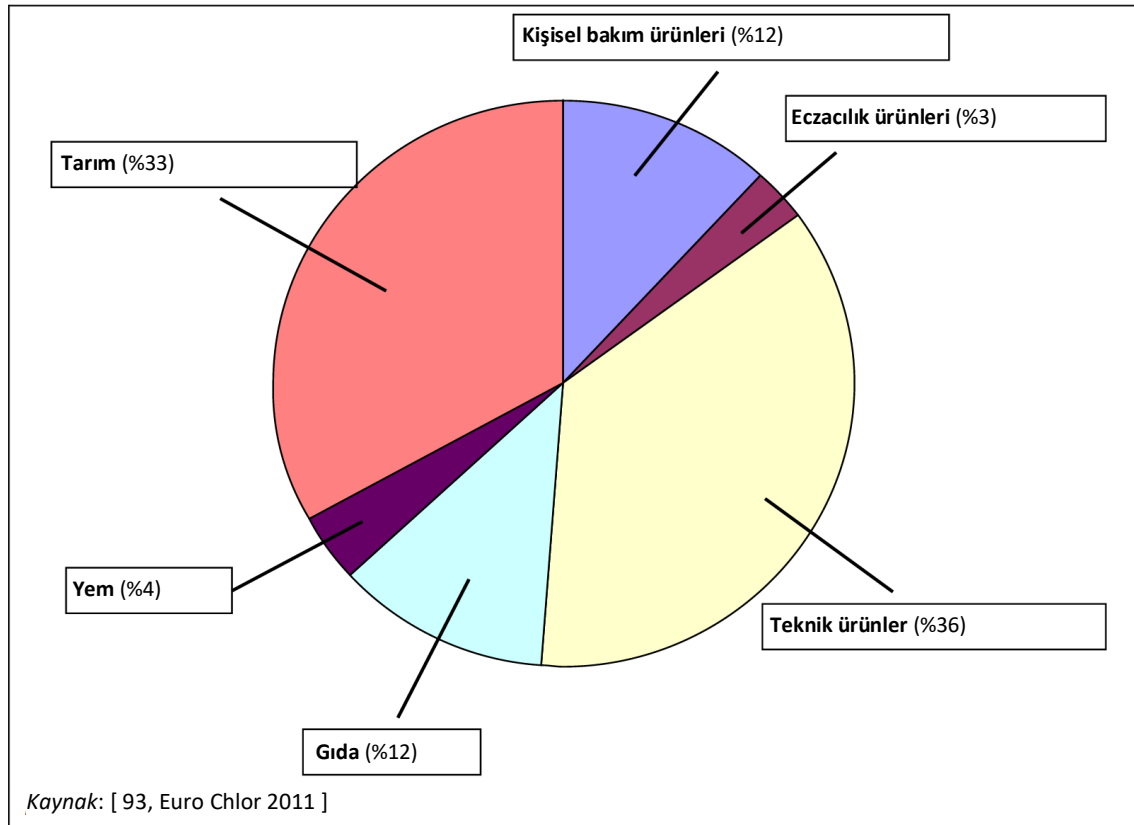
Hangi talebin baskın olduğuna bağlı olarak, her ikisi de ana ürün olarak kabul edilebilir ve fiyat buna göre değişir. Arz fazlası ve yetersizliği durumları arasında fiyat dalgalanmaları aşırı düzeyde olabilir. Örneğin, 2008 ortalarında NaOH'nin tonu yaklaşık 1000 dolara çıkmış ve 2009'un dördüncü çeyreğinde yaklaşık 15 dolara kadar düşmüştür [ 48, ICIS Chemical Business 2011 ].

Klorun kendisinin uzun mesafelerde taşınması zordur, ancak klorlu türevler, özellikle %85'ini oluşturan EDC, VCM ve PVC ve klorlu çözücüler olarak uzun mesafelerde taşınır ve ticareti yapılır. Kostik soda küresel olarak ticareti yapılan bir üründür [ 1,Ullmann's 2006 ].

#### 1.4.4 Potasyum hidroksit tüketimi

Potasyum hidroksitin (kostik potas olarak da adlandırılır) üretim miktarı, klorunkiyle orantılıdır. Üretim miktarlarının oranı, moleküler ağırlıkların oranına ( $56,11 / 35,45 = 1,583$ ) neredeyse eşittir, ancak elektrotlarda meydana gelen yan reaksiyonlardan ve diyafram ve membran hücresi tekniğinde hidroksitin ayırıcı aracılığıyla difüzyonundan etkilenir.

Potasyum hidroksit ticari olarak iki şekilde üretilir: Ağırlıkça %45-50'lik çözelti (en yaygın) ve katı halde. Saf kalitedeki potasyum hidroksit kimya ve ilaç endüstrisinde ham madde olarak kullanılır: Boya sentezinde, film banyosu ilacı olarak fotoğrafçılıkta ve pillerde, yakıt hücrelerinde ve suyun elektrolizinde elektrolit olarak. Teknik kalitedeki KOH, deterjan ve sabun endüstrisinde ham madde olarak kullanılır: Potasyum fosfat ve potasyum karbonat gibi inorganik potasyum bileşikleri için bir başlangıç malzemesi olarak, potasyum format, asetat, benzoat, sitrat, laktat ve sorbat gibi organik potasyum bileşikleri için bir başlangıç malzemesi olarak ve kozmetik, cam ve tekstil üretimi için başlangıç malzemesi olarak [ 12, Ullmann's 2000 ], [ 93, Euro Chlor 2011 ]. Şekil 1.8'de, 2009 yılında Avrupa'daki kostik potas uygulamaları gösterilmektedir.



Şekil 1.8: 2009'da AB-27 ve EFTA ülkelerindeki kostik potas uygulamaları

### 1.4.5 Hidrojen tüketimi

Hidrojen de tuzlu suyun elektrolizinin bir ortak ürünüdür (bir ton klor için yaklaşık 28 kg). Bu yüksek kaliteli hidrojen (saflık > %99,9) genellikle sahada ve bitişikteki bir sahada kullanılır veya bir distribütöre satılır [ 30, Euro Chlor 2010 ].

Ortak ürün olarak üretilen hidrojenin ana kullanımları, buhar (ve bir miktar elektrik) üretmek için yakma ve amonyak, hidrojen peroksit, hidroklorik asit ve metanol üretimi gibi kimyasal reaksiyonlardır [ 16, Agência Portuguesa do Ambiente 2010 ], [ 30, Euro Chlor 2010 ].

## 1.5 Klor-alkali endüstrisinin çevresel önemi

Klor-alkali endüstrisi enerji yoğun bir endüstridir ve elektroliz prosesi sırasında büyük miktarda elektrik tüketir. Kullanılan hücre tekniğine bağlı olarak yardımcı prosesler için buhar veya elektrik şeklinde ek enerji gereklidir. 2010 yılında, AB-27 ve EFTA ülkelerinde klor-alkali sektörünün toplam elektrik tüketimi 35 TWh olarak gerçekleşmiştir [ 13, Euro Chlor 2010 ]. Bu, bölgedeki elektrik biçimindeki toplam nihai enerji tüketiminin %1'ine, tüm sanayi sektörlerinin %3'üne ve kimya ve petrokimya endüstrisinin %17'sine eş değerd [ 14, Eurostat 2012 ].

2012 yılında, AB-27 ve EFTA ülkelerindeki klor-alkali tesisleri tarafından üretilen hidrojenin yaklaşık %88'i kimyasal reaktif veya yakıt olarak kullanılırken, kalan %12'si havaya salınmıştır [ 9, Euro Chlor 2013 ]. Bu %12'lik kısım, toplam yaklaşık 33 kt hidrojene karşılık gelir ve bu, yaklaşık 1,3 TWh'lik bir üst ısı değeri temsil eder (hidrojenin üst ısı değeri 142 MJ/kg'dir).

Hidrojen potansiyel olarak dolaylı bir sera gazı görevi görebilir [ 335, IPCC 2007 ]. 100 yıllık bir zaman diliminde 5,8'lik bir küresel ısınma potansiyeli bildirilmiştir [ 334, Derwent ve diğ. 2006 ]. Dolayısıyla 33 kt/yıl'lık hidrojen emisyonu yaklaşık 190 kt/yıl'a eş değer karbon dioksit emisyonuna karşılık gelir.

Üç hücre tekniğinin tümü (cıva, diyafram ve membran hücresi teknikleri), üretim, taşıma ve depolama sırasındaki sızıntılar ve ayrıca klor soğurma ünitesinden salınan kanalizasyon emisyonları yoluyla havaya salınan klor emisyonlarına neden olabilir. Atık su yoluyla salınan maddeler arasında serbest klor, klorat, bromat, klorür, sülfat, ağır metaller, sülfid, organik bileşikler ve halojenli organik bileşikler bulunur. Bu maddelerin bazıları prosese özgüdür, bazıları ise ham maddelerdeki safsızlıklardan kaynaklanır.

Uzun yıllar boyunca, cıva hücresi tekniği önemli bir çevre kirliliği kaynağı olmuştur, çünkü prosesten bir miktar cıva havaya, suya, ürünlere ve atıklara karışmaktadır. Bir tesisten çıkan cıvanın çoğu atıklarla birlikte atılır. Tesisten çevreye salınan emisyonlar çoğunlukla hücre odasından atmosfere yayılan emisyonlar olarak gerçekleşir. Tesisin hizmetten çıkarılması sırasında da önemli emisyonlar meydana gelebilir.

2010 yılında, AB-27'deki klor-alkali endüstrisinin havaya saldığı yıllık toplam cıva emisyonu, bu bölgede havaya salınan toplam insan kaynaklı cıva emisyonunun yaklaşık %7'sine karşılık geliyordu. En büyük emisyon kaynakları kömür yanması (~ %50), metal üretimi (~ %17) ve çimento üretimi (~ %15) [ 15, AMAP/UNEP 2013 ].

Dünya genelinde, klor-alkali endüstrisi, 2010 yılında havaya salınan insan kaynaklı cıva emisyonlarının %1,4'ünden sorumluydu. En büyük emisyon kaynakları elle yapılan ve küçük ölçekli altın madenciliği (%37,1), kömür yakma (%24,2), metal üretimi (%17,8) ve çimento üretimi (%8,8) [ 15, AMAP/UNEP 2013 ].

Ancak, yaygın emisyonların ölçülmesindeki ve bir cıva girdi-çıkışı dengesinin kurulmasındaki metodolojik zorluklardan dolayı cıva hücresi tesislerinin cıva emisyonları hakkında bazı belirsizlikler vardır.

PARCOM Kararı 90/3 [ 90, PARCOM Kararı 90/3 1990 ] ile başlayarak 1990'lardan bu yana Avrupa ve dünyada tasarlanan çeşitli politika girişimleri ve düzenlemeler, çevreye salınan cıva emisyonlarını azaltmayı amaçlamıştır. Bu kararda, mevcut cıva hücreli tesislerin, 2010 yılına kadar tamamen ortadan kaldırılması amacıyla, mümkün olan en kısa sürede aşamalı olarak kaldırılması tavsiye edilmiştir. Ayrıca, AB cıva stratejisi 2005'te kabul edilmiş [ 286, COM 2005 ], AB cıva ihracat yasağı 2011'de yürürlüğe girmiş [ 279, EC/1102/2008 Yönetmeliği 2008 ] ve muafiyet olanaklarıyla birlikte cıva hücresi tekniğinin 2025'e kadar küresel düzeyde kademeli olarak kullanımdan kaldırılmasına dair bir hüküm içeren Minamata Sözleşmesi Ekim 2013'te imzalanmıştır [ 108, UNEP 2013 ].

2012 yılında, Akdeniz'in Kirliliğe Karşı Korunmasına Dair Barselona Sözleşmesinin sözleşme tarafları, anlaşma bölgesindeki klor-alkali tesislerinden kaynaklanan cıva emisyonlarının en geç 2020 yılına kadar durdurulması gerektiğine karar vermişlerdir [ 311, UNEP 2012 ].

Yukarıda belirtilen politika girişimlerine ve düzenlemelere ek olarak, Avrupalı klor-alkali üreticileri, 2020 yılına kadar klor ve kostik üretimi için cıva hücresi tekniğinin kullanımını aşamalı olarak durdurmayı taahhüt etmişlerdir (alkali metal amalgamı kullanarak alkolatlar, ditiyonitler ve alkali metaller gibi özel ürünlerin üretimi hariç) [ 119, Euro Chlor 2002 ], [ 120, Euro Chlor 2005 ].

Bazı diyafram hücreli tesislerin asbest emisyonları endişe vericidir. Kimyasalların Kaydı, Değerlendirilmesi, İzni ve Kısıtlanmasına (REACH) ilişkin EC/1907/2006 Yönetmeliği, genellikle asbest liflerinin kullanımını yasaklar, ancak AB Üye Devletleri, mevcut elektroliz tesislerinin hizmet ömrü dolana kadar veya uygun asbestsiz ikameler bulunana kadar (hangisi daha önce gerçekleşirse) bu tesislerde krizotil asbest içeren diyaframların kullanımı için bir muafiyet verebilir (EK XVII, sayı 6.(f)) [ 287, REACH Yönetmeliği (EC) No 1907/ 2006 ]. Asbestli diyaframların kullanımı Fransa'da ve São Paulo eyaletinde (Brezilya) yasaklanmıştır.

Bazı sahalarda, toprağın ve su yollarının cıva ve diyafram hücreli tesislerden tarihsel cıva ve PCDD/PCDF ile kirlenmiş olması büyük bir çevre sorunudur.

Kazaların önlenmesi ve çevreye olan etkilerinin en aza indirilmesi, klor miktarı 10 t'ye eşit veya daha fazla ise Seveso II ve Seveso III Direktiflerinin kapsamına giren klor-alkali tesisleri için de büyük önem taşımaktadır. Seveso II Direktifi 1 Haziran 2015'ten itibaren yürürlükten kaldırılmıştır [ 280, Seveso II Direktifi (96/82/EC) 1996 ], [ 338, Direktif 2012/18/EU 2012 ].



## 2 UYGULANAN PROSES VE TEKNİKLER

### 2.1 Genel Bakış

Bu bölümde uygulanan proses ve tekniklerin nitelikleri açıklanmaktadır. Bölüm 3, tüketim ve emisyon seviyelerinin nicel yönlerini kapsamaktadır.

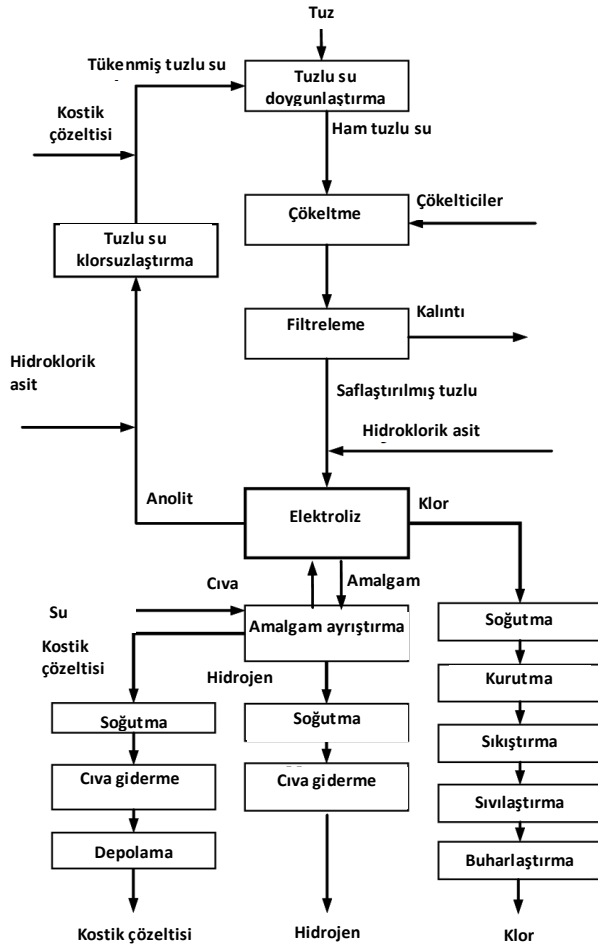
Klor-alkali endüstrisinde, suda bir tuz çözeltisinin (sodyum veya potasyum klorür) ayrışması yoluyla aynı anda klor ve kostik çözelti (sodyum veya potasyum hidroksit) üretilir. Klor ve kostik çözeltisi ile birlikte hidrojen de üretilir. Endüstriyel bir klor-alkali üretim ünitesi, tipik olarak Şekil 2.1'de gösterildiği gibi yapılandırılmış bir dizi işlemde oluşur.

Klor-alkali elektroliz işleminde, bir klorür-tuz çözeltisi, doğru akım ile elektrolitik olarak ayrıştırılır. Proseste çoğu zaman sodyum klorür ve daha az sıklıkla potasyum klorür kullanılır (AB-27 ve EFTA ülkelerinde klor üretim kapasitesinin yaklaşık %3-4'ü). Çok daha yüksek ham madde maliyetleri nedeniyle, potasyum klorür sadece istenen ürün potasyum hidroksit olduğunda kullanılır [ 3, Euro Chlor 2011 ].

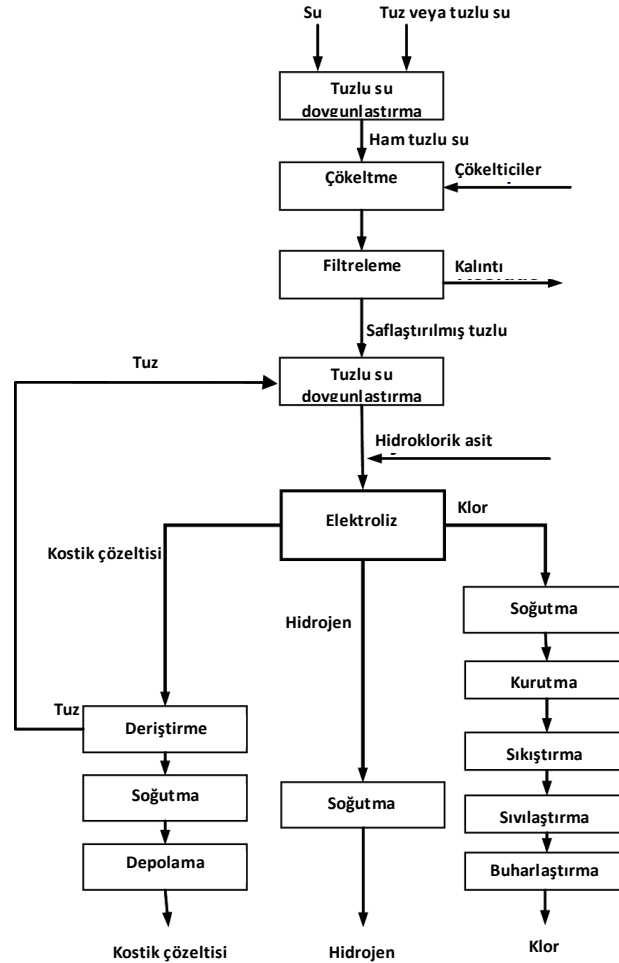
Bölüm 2.1-2.8 arasında, sodyum klorür kullanılan klor-alkali üretim prosesi açıklanırken, potasyum klorür kullanımına ilişkin özel hususlar Bölüm 2.9'da açıklanmaktadır.

Klorun elektrolitik üretimi için üç temel teknik vardır. Katot reaksiyonunun niteliği, kullanılan spesifik tekniğe bağlıdır. Bu üç teknik, diyafram (Griesheim hücresi, 1885), cıva (Castner-Kellner hücresi, 1892) ve membran hücresi tekniğidir (1970). Teknikler, elektrot reaksiyonları ve üretilen klor ile kostik/hidrojenin ayrı tutulma şekli açısından birbirinden farklıdır [ 1, Ullmann's 2006 ]. Üç elektroliz hücresinin basitleştirilmiş bir şeması Şekil 2.2'de gösterilmektedir.

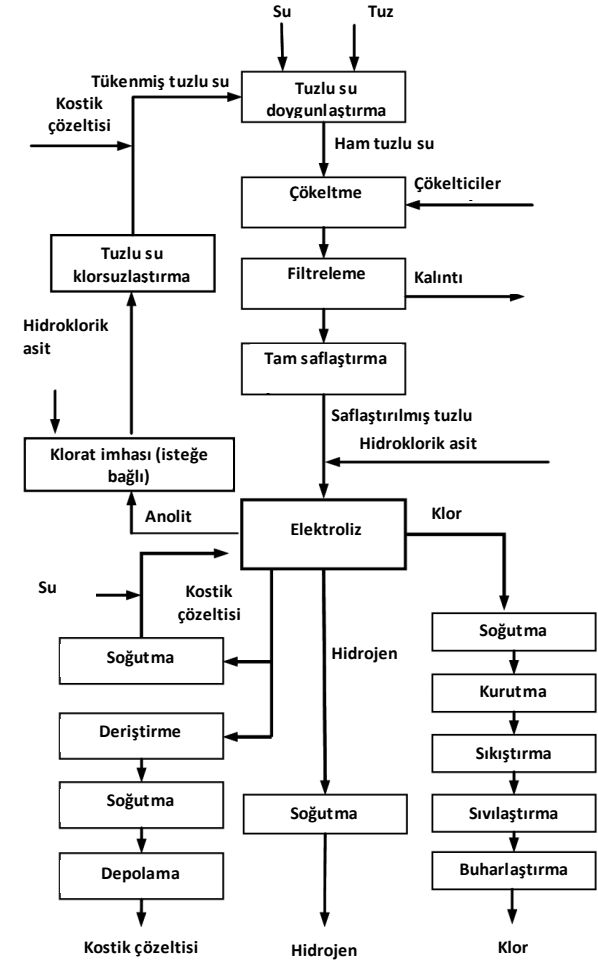
## CIVA HÜCRESİ TEKNIĞİ



## DİAFRAM HÜCRESİ TEKNIĞİ

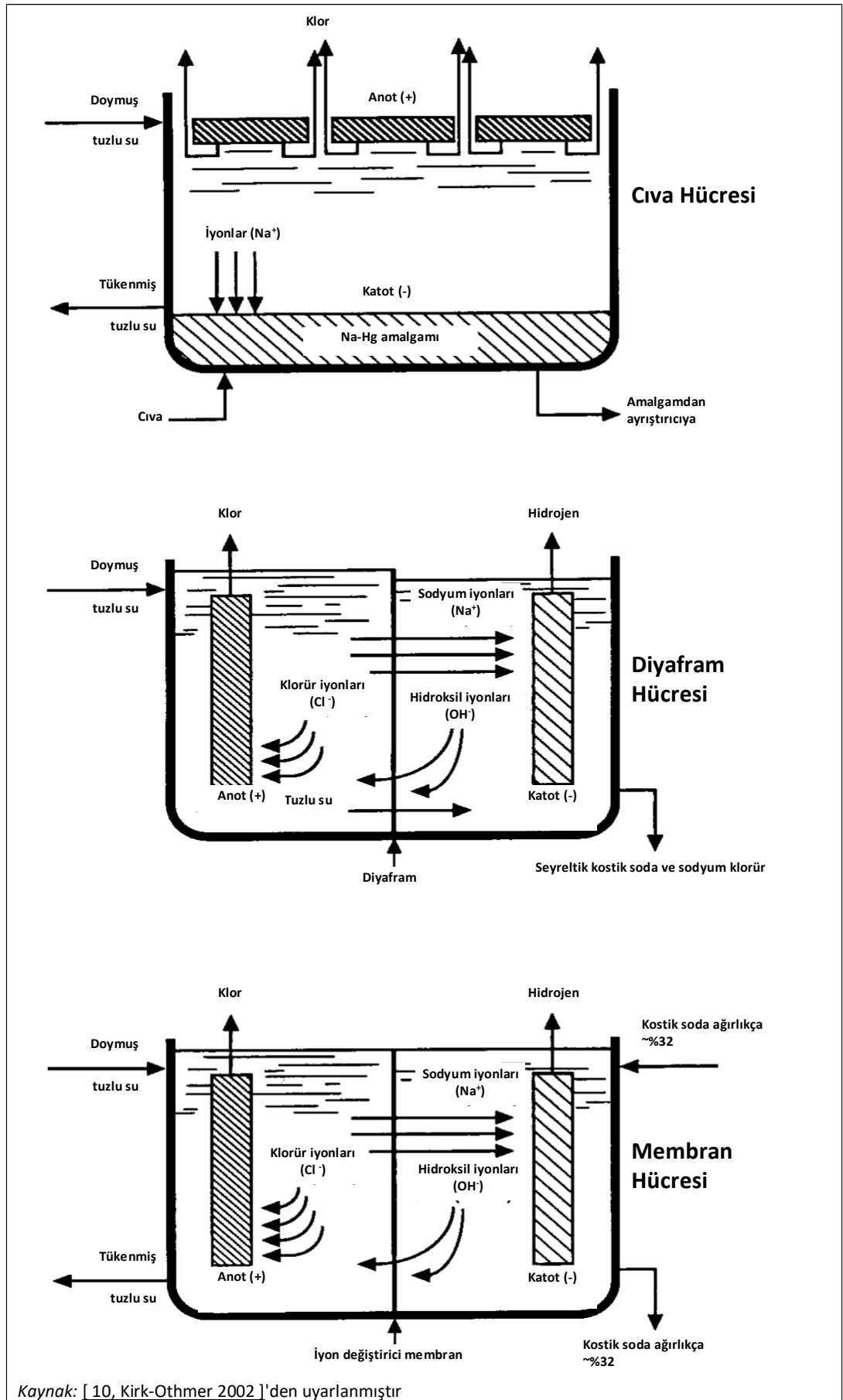


## MEMBRAN HÜCRESİ TEKNIĞİ



Kaynak: [ 1, Ullmann's 2006 ], [ 10, Kirk-Othmer 2002 ]'den uyarlanmıştır

Şekil 2.1: Üç hücre tekniğinin tipik akış şeması

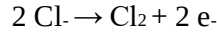


Şekil 2.2: Klor elektroliz hücrelerinin şematik görünümü

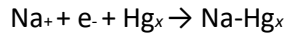
Bir sodyum klorür çözeltisinin elektrolizinin temel prensibi aşağıdaki gibidir:

- anotta klorür iyonları oksitlenir ve klor ( $\text{Cl}_2$ ) oluşur;
- katotta cıva hücresinde bir sodyum/cıva amalgamı oluşur; daha sonra amalgamdaki sodyumun ayrıştırıcıda su ile reaksiyona girmesiyle hidrojen ( $\text{H}_2$ ) ve hidroksit iyonları ( $\text{OH}^-$ ) oluşur; membran ve diyafram hücrelerinde su, katotta hidrojen ( $\text{H}_2$ ) ve hidroksit iyonları ( $\text{OH}^-$ ) oluşturmak üzere ayrışır.

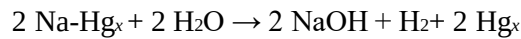
Tüm teknikler için anot reaksiyonu:



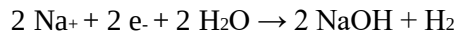
Cıva hücrelerindeki katot reaksiyonu:



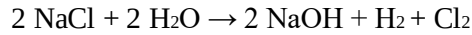
Ayrıştırıcıdaki reaksiyon:



Membran ve diyafram hücrelerinde katot reaksiyonu:

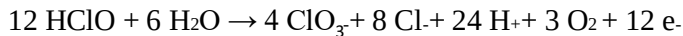


Tüm teknikler için genel reaksiyon:



Elektroliz ürünleri, 1.070-1.128 kg NaOH (ağırlıkça %100) ve üretilen her bir ton  $\text{Cl}_2$  başına yaklaşık 28 kg  $\text{H}_2$  olmak üzere sabit bir oranda oluşur. Bu ürün kombinasyonuna genellikle elektrokimyasal birim (ECU) denir.

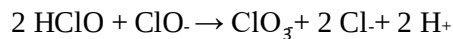
Elektroliz sırasında bazı yan reaksiyonlar meydana gelerek verim kaybına neden olur [10, Kirk-Othmer 2002]. Anotta, suyun oksijene ve hipokloröz asidin klorata oksidasyonu gerçekleşir:



Hipokloröz asit, sudaki klorun orantısızlaşması (dismutasyonu) ile oluşur:



Klorat ayrıca anolitteki kimyasal reaksiyonlarla da üretilir:



Bu dört temel yan reaksiyon, pH değeri düşürülerek bastırılır.

Üç elektroliz tekniğinin temel özellikleri Tablo 2.1'de sunulmuştur.

Tablo 2.1: Farklı elektroliz tekniklerinin temel tipik özellikleri

| Kriter                                           | Cıva                                                                                                                       | Diyafram                                                                                                                                                                          | Membran                                                                                                                                                                     |
|--------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Anot</b>                                      | Ti substratı üzerinde RuO <sub>2</sub> + TiO <sub>2</sub> kaplama                                                          | Ti substratı üzerinde RuO <sub>2</sub> + TiO <sub>2</sub> + SnO <sub>2</sub> kaplama                                                                                              | Ti substratı üzerinde RuO <sub>2</sub> + IrO <sub>2</sub> + TiO <sub>2</sub> kaplama                                                                                        |
| <b>Katot</b>                                     | Cıva                                                                                                                       | Çelik (veya aktif nikel ile kaplanmış çelik)                                                                                                                                      | Yüksek alanı nikel bazlı veya soy metal bazlı kaplamalarla kaplanmış nikel                                                                                                  |
| <b>Ayırıcı</b>                                   | Yok                                                                                                                        | Asbest, polimer modifiyeli asbest veya asbestsiz diyafram                                                                                                                         | İyon değiştirici membran                                                                                                                                                    |
| <b>Hücre voltajı</b>                             | 3,15–4,80 V                                                                                                                | 2,90–3,60 V                                                                                                                                                                       | 2,35–4,00 V                                                                                                                                                                 |
| <b>Akım yoğunluğu</b>                            | 2,2–14,5 kA/m <sup>2</sup>                                                                                                 | 0,8–2,7 kA/m <sup>2</sup>                                                                                                                                                         | 1,0–6,5 kA/m <sup>2</sup>                                                                                                                                                   |
| <b>Sıcaklık</b>                                  | Giriş: 50–75 °C<br>Çıkış: 80–90 °C                                                                                         | BV                                                                                                                                                                                | BV                                                                                                                                                                          |
| <b>pH</b>                                        | 2–5                                                                                                                        | 2,5–3,5                                                                                                                                                                           | 2–4                                                                                                                                                                         |
| <b>Katot ürünü</b>                               | Sodyum amalgamı (Na-Hg <sub>x</sub> )                                                                                      | Ağırlıkça %10–12 NaOH ve H                                                                                                                                                        | Ağırlıkça %30–33 NaOH ve H <sub>2</sub>                                                                                                                                     |
| <b>Ayrıştırıcı ürün</b>                          | Ağırlıkça %50 NaOH ve H <sub>2</sub>                                                                                       | Ayrıştırıcıya gerek yok                                                                                                                                                           | Ayrıştırıcıya gerek yok                                                                                                                                                     |
| <b>Buharlaştırıcı ürün</b>                       | Buharlaştırmaya gerek yok                                                                                                  | Ağırlıkça %50 NaOH                                                                                                                                                                | Ağırlıkça %50 NaOH                                                                                                                                                          |
| <b>Kostik soda kalitesi (ağırlıkça %50 NaOH)</b> | NaCl: ~ 50 mg/kg<br>NaClO <sub>3</sub> : ~ 5 mg/kg<br>Hg: ~ 0,1 mg/kg                                                      | NaCl: ~ 10.000 mg/kg (15.000–17.000 mg/kg derişik hale getirilmeden önce) NaClO <sub>3</sub> : ~ 1.000 mg/kg (derişik hale getirilmeden önce 400–500 mg/kg)                       | NaCl: ~ 50 mg/kg<br>NaClO <sub>3</sub> : ≤ 10–50 mg/kg                                                                                                                      |
| <b>Klor kalitesi</b>                             | O <sub>2</sub> : Hacimce %0,1–0,3<br>H <sub>2</sub> : Hacimce %0,1–0,5<br>N <sub>2</sub> : Hacimce %0,2–0,5                | O <sub>2</sub> : Hacimce %0,5–2,0<br>H <sub>2</sub> : Hacimce %0,1–0,5<br>N <sub>2</sub> : Hacimce %1,0–3,0                                                                       | O <sub>2</sub> : Hacimce %0,5–2,0<br>H <sub>2</sub> : Hacimce %0,03–0,3                                                                                                     |
| <b>Avantajlar</b>                                | Doğrudan hücreden gelen ağırlıkça %50 yüksek saflıkta kostik, yüksek saflıkta klor ve hidrojen, basit tuzlu su saflaştırma | Düşük kaliteli tuzlu su gereksinimleri, düşük elektrik enerjisi tüketimi                                                                                                          | Düşük toplam enerji tüketimi, düşük yatırım ve işletme maliyetleri, cıva veya asbest kullanımı yok, yüksek saflıkta kostik, daha fazla iyileştirme yapılması beklenmektedir |
| <b>Dezavantajlar</b>                             | Cıva kullanımı, pahalı hücre işletimi, maliyetli çevre koruma, geniş zemin alanı                                           | Pahalı çok etkili buharlaştırıcılarda kostik deriştirme için yüksek buhar tüketimi, düşük saflıkta kostik, düşük klor kalitesi, bazı hücreler asbestli diyaframlarla çalıştırılır | Yüksek saflıkta tuzlu suyun gerekmesi, düşük klor kalitesi, yüksek membran maliyeti                                                                                         |

Not: BV = Bilgi verilmedi.

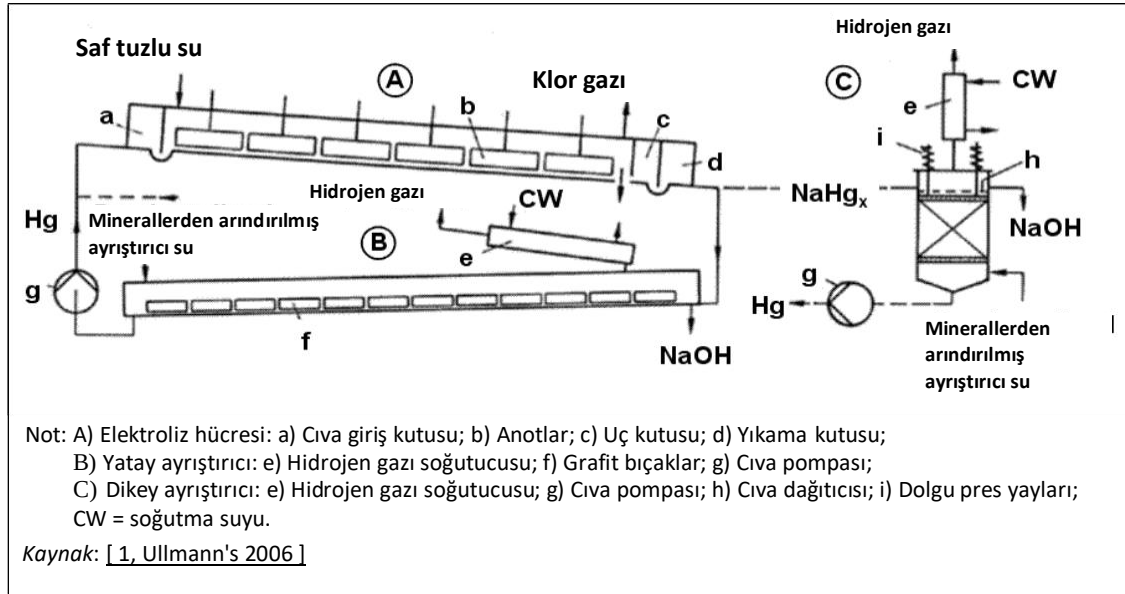
Kaynak: [ 1, Ullmann's 2006 ], [ 3, Euro Chlor 2011 ], [ 10, Kirk-Othmer 2002 ], [ 28, EIPPCB 2011 ], [ 58, Euro Chlor 2010 ]



## 2.2 Cıva hücresi tekniği

### 2.2.1 Genel açıklama

Cıva hücresi tekniği, Avrupa'da 1892'den beri kullanılmaktadır. Şekil 2.3'te gösterildiği gibi, cıva hücresi tekniği bir elektroliz hücresi ve bir yatay veya dikey ayırıştırıcı içerir. Elektroliz hücresinde, ağırlıkça yaklaşık %25 sodyum klorür içeren saflaştırılmış ve doymuş tuzlu su, hafif eğimli uzun bir oluk içinden akar. Bu oluğun dibinde, tuzlu su ile birlikte tuzlu su hücresi boyunca sıg bir cıva (Hg) filmi akar. Katodun üzerine yakın mesafede bir anot düzeneği asılır [17, Hollanda Bakanlığı 1998].



Şekil 2.3: Yatay ve dikey ayırıştırıcılara sahip bir cıva elektroliz hücresinin şematik görünümü

Hücre içinden akan elektrik akımı elektrotlar arasındaki dar boşluktan geçip tuzlu suyu ayırıştırarak anotta klor gazı ( $\text{Cl}_2$ ) ve katotta metalik sodyum (Na) açığa çıkarır. Klor gazı anot tertibatının üzerinde birikir ve saflaştırma prosesine boşaltılır. Cıva katodunun yüzeyinde serbest kaldığı için sodyum hemen bir amalgam ( $\text{NaHg}_x$ ) oluşturur. Amalgamın konsantrasyonu, amalgamın serbestçe akması için ağırlıkça %0,2-0,4 Na düzeyinde tutulur. Ağırlıkça > %0,5 Na konsantrasyonları hücrelerde hidrojen çıkışının artmasına neden olabilir [1, Ullmann's 2006]. Sıvı amalgam, elektrolitik hücreden, grafit katalizör varlığında sodyum hidroksit ve hidrojen gazı oluşturmak üzere su ile reaksiyona girdiği ayırıştırıcı veya aşındırıcı adı verilen ayrı bir reaktöre akar. Sodyum içermeyen cıva hücreye geri beslenir ve yeniden kullanılır.

Hücreyi terk eden tükenmiş tuzlu su anoliti klor ile doyurulur ve çözücülere geri gönderilmeden önce kısmen klordan arındırılmalıdır.

Sodyum hidroksit, ayırıştırıcıdan ağırlıkça yaklaşık %50'lik bir konsantrasyonda üretilir; bildirilen maksimum değer ağırlıkça %73'tür [1, Ullmann's 2006]. Ancak, AB-27 ve EFTA ülkelerinde ağırlıkça %50'nin üzerinde çalıştığı bilinen bir tesis bulunmamaktadır.

Cıva hücresinin çalışması, hidrojen yerine öncelikli olarak sodyumun salınmasını sağlamak için hidrojenin cıva üzerindeki daha yüksek aşırı gerilimine bağlıdır. Ancak, 0,01-0,1 ppm seviyesinde vanadyum (V), molibden (Mo) ve krom (Cr) gibi safsızlıklar ve cıva yüzeyini kirletebilecek ppm seviyesindeki diğer elementler (Al, Ba, Ca, Co, Fe, Mg, Ni, W) bu aşırı gerilim korumasından yoksun olabilir ve klora hidrojenin lokal olarak salınmasına neden olabilir.

Klördaki hidrojen konsantrasyonunun, hücre ve akış yönündeki klor taşıma ekipmanlarının patlayıcı karışımlar içerdiği noktaya kadar artma riski vardır [ 1, Ullmann's 2006 ].

Cıva hücreleri genellikle, hücreden boşaltılan kullanılmış tuzlu suda ağırlıkça %21-22 tuz konsantrasyonunu korumak için çalıştırılır. Bu, tek geçişte tuzun %15-16'sının ayrışmasına karşılık gelir. Tuzun daha fazla ayrışarak tuzlu suda daha az bir tuz konsantrasyonuna ulaşılması, tuzlu suyun iletkenliğini ve dolayısıyla elektrik verimini azaltacaktır [ 17, Hollanda Bakanlığı 1998 ]. Ancak, tek geçişli tuzlu su sistemlerine sahip tesislerde, tuzun yaklaşık %40'ı hücrelerde elektrolize edilir [ 3, Euro Chlor 2011 ].

Cıva hücresi tekniği, neredeyse hiç oksijen içermeyen bir klor gazı ve ağırlıkça %50 kostik soda çözeltisi üretmesi bakımından diyafram ve membran hücresi tekniklerine göre avantajlıdır. Ancak, cıva hücreleri diyafram ve membran hücrelerinden daha yüksek bir voltajda (3-5 V) ve akım yoğunluğunda (7-10 kA/m<sup>2</sup>) çalışır ve bu nedenle daha fazla enerji kullanır (kostik sodanın derişik hale getirilmesi hariç). Teknik ayrıca, hücrede hidrojen üretimi yoluyla patlama riskini önlemek için çok az metal kirlletici içeren veya hiç içermeyen saf bir tuzlu su çözeltisi gerektirir. Cıva hücresi tekniği doğal olarak cıvanın çevreye cıva emisyonlarının salınmasına yol açar [ 1, Ullmann's 2006 ], [ 10, Kirk-Othmer 2002 ].

## 2.2.2 Hücre ve ayrıştırıcı

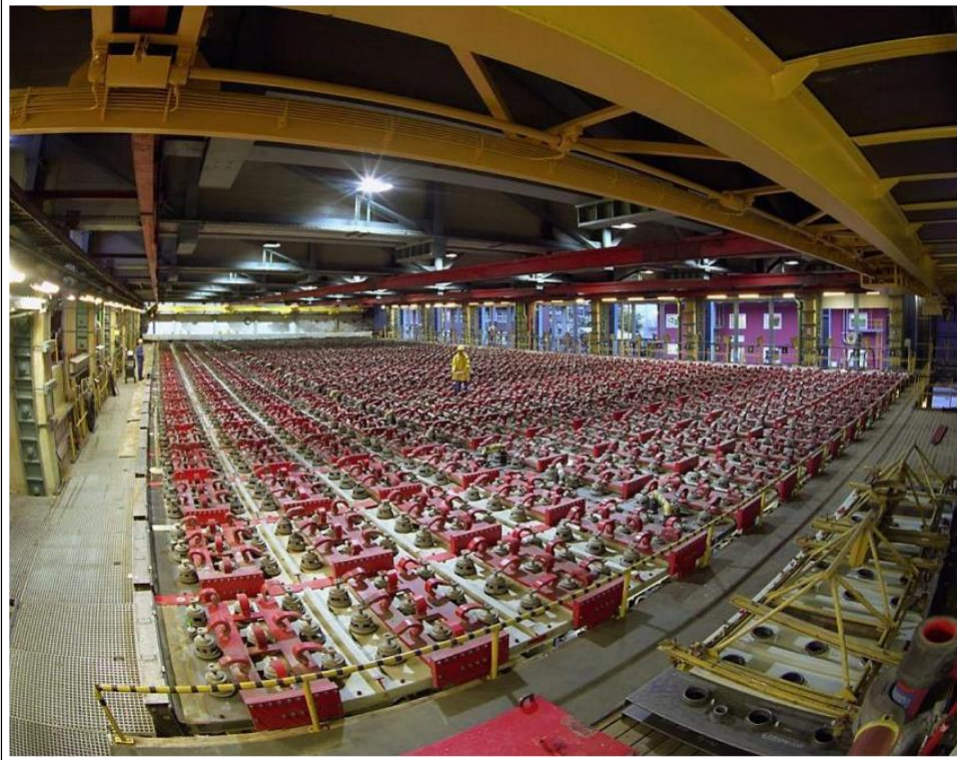
Hücre, uzatılmış, hafif eğimli bir tekne (%1,0-2,5 eğim) ve gaz geçirmez bir kapaktan yapılmıştır. Tekne çelikten yapılmıştır ve anolit ile teması önlemek, tuzlu su-katot temasını cıva yüzeyiyle sınırlandırmak ve elektrolitin aşındırıcı etkisini önlemek için yanları koruyucu ve iletken olmayan bir kauçuk kaplama ile kaplanmıştır [ 1, Ullmann's 2006 ]. Hücreler 1–2,5 m genişliğinde ve 10–25 m uzunluğundadır. Sonuç olarak, hücre alanı 30 m<sup>2</sup> 'den büyük olabilir. Hücrelerin boyutu, istenen klor üretim oranını sağlamak için geniş bir aralıkta değişebilir. Çelik taban, kırılmamış bir filmde cıva akışını sağlamak için mümkün olduğunca pürüzsüzdür. Cıva yüzeyinde bir kırılma olması durumunda, klor ile karışacak olan hidrojenin eş zamanlı salımı ile açık (çelik) katot üzerinde kostik soda oluşacaktır [ 17, Hollanda Bakanlığı 1998 ]. Katot, hücre tabanının hafif eğiminden dolayı hücrenin bir ucundan diğerine akan sığ bir cıva tabakası tarafından yapılır. Hücre başına cıva miktarı 6 t'ye kadar olabilir. Yüksek düzeyde saflıkta ağırlıkça  $\geq$  %99,9 cıva ve başta ağır metaller olmak üzere çok düşük metal konsantrasyonları gereklidir [ 3, Euro Chlor 2011 ]. Elektrolizde kullanılmayan metalik cıva genellikle ayrı bir depolama alanında kapalı şişe veya kaplar içinde depolanır [ 87, Euro Chlor 2006 ].

Grafit, karbonun elektrokimyasal olarak oksitlenerek karbondioksit dönüşümünün neden olduğu yüksek klor aşırı gerilimi ve boyutsal kararsızlık sergilemesine ve dolayısıyla yüksek enerji tüketimine ve sık bakım ihtiyacına yol açmasına rağmen, 60 yıldan fazla bir süredir yalnızca klor üretimi için anot olarak kullanılmıştır. 1960'ların sonlarında, boyutsal olarak kararlı anotlar olarak adlandırılan rutenyum dioksit (RuO<sub>2</sub>) ve titanyum dioksit (TiO<sub>2</sub>) ile kaplanmış titanyum anotları geliştirilmiştir. RuO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub> kaplı metal anotların kullanımı, enerji tüketimini grafitte kıyasla yaklaşık %10 oranında azaltır ve beklenen ömürleri daha yüksektir (300–400 t üretilen Cl<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>; akım yoğunluğu ve anot ile katot arasındaki mesafeye bağlı olarak bir yıldan daha az ile beş yıldan daha fazla bir süre arasında değişir). Cıva hücreleri için anot geometrisi, ohm kayıplarını azaltmak için gaz salınımını iyileştirmek ve anot kaplama ömrünü iyileştirmek için tuzlu suyun homojenliğini artırmak amacıyla optimize edilmektedir [ 1, Ullmann's 2006 ], [ 10, Kirk-Othmer 2002 ], [ 21, Kirk-Othmer 1995 ].

Hücrenin her bir ucuna bir 'uç kutusu' eklenir. Uç kutusu, klor gazını toplamak için bölmeler ve cıva ve tuzlu su akışlarını ayırmanın yanı sıra cıvayı yıkamak ve safsızlıklar tarafından oluşturulan kalın cıva 'yağının' giderilmesine olanak tanımak için savaklar içerir.



Tüm hücre, kaçak toprak akımlarını önlemek için zeminden yalıtılmıştır. Genellikle, bir hücrenin katodunun bir sonraki hücrenin anotlarına elektriksel olarak bağlanması yoluyla birkaç hücre seri halinde yerleştirilir. Her bir hücre bakım ve değiştirme yapmak için atlanabilir. Hücreler genellikle bir binada bulunur (Şekil 2.4), ancak bazen açık havada kurulumlar [1, Ullmann's 2006], [17, Hollanda Bakanlığı 1998].



Kaynak: [18, BASF 2010]

Şekil 2.4: Bir cıva hücresi odasının görünümü

Tuzlu su normalde elektroliz hücresine 60-70 °C'de girer. Bu sıcaklıkta, tuzlu su çözeltisinin iletkenliği ve cıvanın akışkanlığı, ortam sıcaklığındaki değerlere göre daha yüksektir. Sıcaklık, doymuş tuzlu suyun ön ısıtılmasıyla elde edilebilir ve hücrede Joule ısıtmasıyla yaklaşık 75–85 °C'ye yükseltilir. Elektroliz ve amalgam ayrışması sırasında üretilen ısı, bina tipine bağlı olarak hücre odasının havasının saatte 10-25 kez değiştirilmesini gerektirir [1, Ullmann's 2006], [17, Hollanda Bakanlığı 1998].

Amalgam, yatay ayrıştırıcılarda, hücrenin yanında veya altında veya daha yaygın olarak, 1960'ların başından beri, hücrenin bir ucunda dikey ayrıştırıcılarda ayrıştırılır. Endüstriyel ayrıştırıcılar, esasen, grafit katalizörün katot ve sodyum amalgamın anot olduğu kısa devreli elektrokimyasal birincil hücrelerdir. En yaygın katalizör, genellikle demir, nikel veya kobalt oksitleri veya molibden veya tungsten karbürleri ile aktive edilen grafitir. Ayrıştırıcı, içindeki kimyasal reaksiyonlar ve hücreden sıcak amalgam girişinin neden olduğu yaklaşık 90-130 °C sıcaklıkta çalışır. Daha yüksek sıcaklıklar, grafit üzerinde daha düşük bir hidrojen aşırı gerilimine ve dolayısıyla daha hızlı bir reaksiyona yol açar [1, Ullmann's 2006], [17, Hollanda Bakanlığı 1998].

## 2.3 Diyafram hücresi tekniği

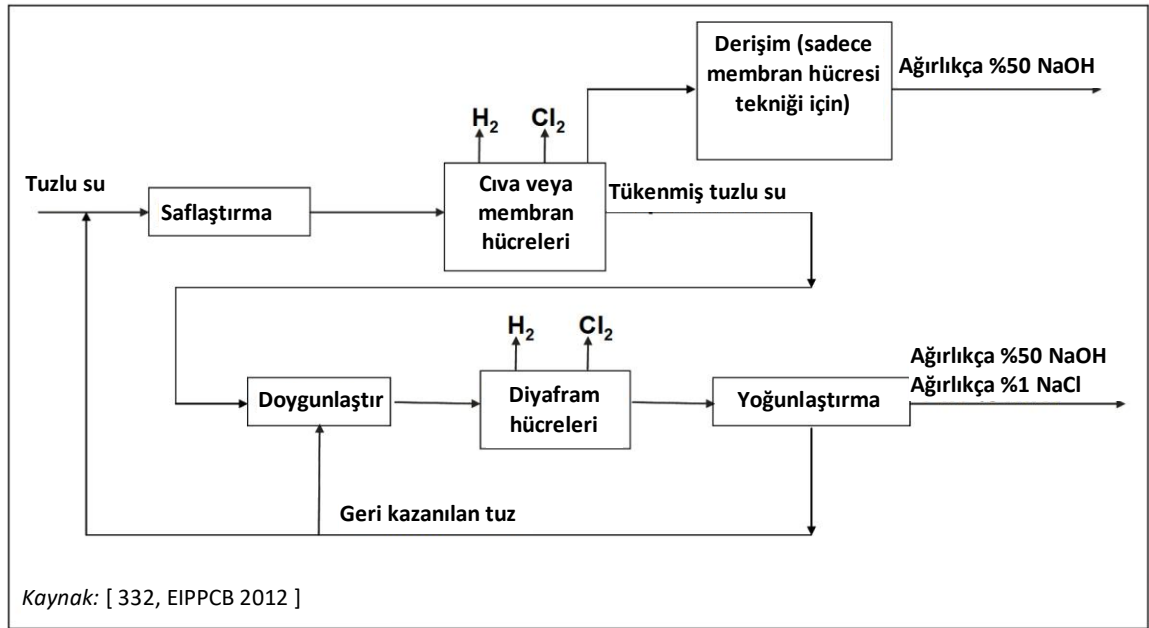
### 2.3.1 Genel açıklama

1880'lerde Amerika Birleşik Devletleri'nde geliştirilen diyafram hücresi tekniği tuzlu sudan klor ve kostik soda üretmek için kullanılan ilk ticari tekniktir. Bu teknik, tüm reaksiyonların bir hücre içinde gerçekleşmesi ve hücre atık sularının hem çözünmüş tuz hem de kostik soda içermesi

[Bölüm 3](#)  
bakımından cıva hücresi tekniğinden farklıdır. Anotta açığa çıkan kloru ve doğrudan katotta üretilen hidrojen ve kostik sodayı ayırmak için bir diyafram kullanılır (Şekil 2.2). Onları izole edecek diyafram olmazsa, hidrojen ve klor kendiliğinden tutuşur ve kostik soda ve klor reaksiyona girerek sodyum hipoklorit ( $\text{NaClO}$ ) oluşturur ve başka bir reaksiyon sodyum klorat ( $\text{NaClO}_3$ ) üretir [ 17, Hollanda Bakanlığı 1998 ].

Diyafram, besleme tuzlu suyunu (anolit) kostik içeren katolitten ayırır. Safaştırılmış tuzlu su, anot bölmesine girer ve diyaframdan katot haznesine süzülür. Süzülme hızı, pozitif ve dikkatlice kontrol edilen bir hidrostatik yük oluşturmak için anot bölmesinde daha yüksek bir sıvı seviyesinin korunması ile kontrol edilir. Süzülme hızı, katolitte (hücre çıkış suyunu sağlayan) arzu edilen şekilde yüksek bir kostik soda konsantrasyonu üretecek olan düşük bir hız ile katot akım verimliliğini azaltacak olan katolitten anolite hidroksil iyonlarının geri taşınmasını sınırlamak için yüksek bir hız arasında bir denge sağlamak için kontrol edilir [ 17, Hollanda Bakanlığı 1998 ].

Diyafram hücreleri genellikle ağırlıkça %10-12 NaOH ve ağırlıkça %15-17 NaCl içeren hücre sıvısı üretir. Genellikle bu çözelti buharlaştırılarak ağırlıkça %50 NaOH'ye getirilir [ 10, Kirk-Othmer 2002 ]. Üretilen kostik sıvı, daha fazla yoğunlaştırılmadan doğrudan kullanıldığında ağırlıkça yaklaşık olarak %7 NaCl'den daha düşük konsantrasyonlar içerebilir [ 300, Euro Chlor 2011 ]. Buharlaştırma sırasında, ağırlıkça yaklaşık olarak %1,0'luk bir kalıntı dışında, sodyum klorürün çoğu çökeler. Üretilen tuz çok saftır ve genellikle daha fazla tuzlu su yapmak için kullanılır [ 10, Kirk-Othmer 2002 ]. Bu yüksek kaliteli sodyum klorür bazen cıva veya membran hücreleri için bir ham madde olarak kullanılır. Olası bir entegre tesisin akış şeması Şekil 2.5'te gösterilmektedir.



**Şekil 2.5:** Membran veya cıva ve diyafram hücre tekniklerinin entegrasyonunun akış şeması

Suyun elektrolitik ayrışmasıyla klorda düşük konsantrasyonlarda oksijen (hacimce %0,5–2,0) oluşur. Ayrıca, hücre sıvısında anodik oksidasyonla ve

ve hipokloröz asidin orantısızlaşmasıyla (Bölüm 2.1) (yoğunlaştırmadan önce ağırlıkça %0,04-0,05, yoğunlaştırdıktan sonra ağırlıkça ~ %0,1) klorat oluşur [ 10, Kirk-Othmer 2002 ].

Diyafram hücresinde, doymuş tuzlu su (ağırlıkça yaklaşık olarak %25 NaCl), cıva hücrelerinden geçiş başına tuzun %16 düzeyinde ayrışmasıyla karşılaştırıldığında, hücre içinden bir geçişte orijinal konsantrasyonunun yaklaşık %50'sine ayrışır. Bir akımın sıvılardan geçişinin neden olduğu ısınma, elektrolitin çalışma sıcaklığını 80–99 °C'ye yükseltir [ 17, Hollanda Bakanlığı 1998 ].

Diyafram hücrelerinin avantajları, tuzlu su için kalite gereksinimlerinin ve elektrik enerjisi tüketiminin düşük olmasıdır (hücre voltajı 3–4 V; akım yoğunluğu 0,5–3 kA/m<sup>2</sup>). Ancak kostik sodanın konsantre hale getirilmesi için yüksek miktarda buhar gerekli olabilir ve üretilen kostik soda ve klorun kalitesi düşüktür.

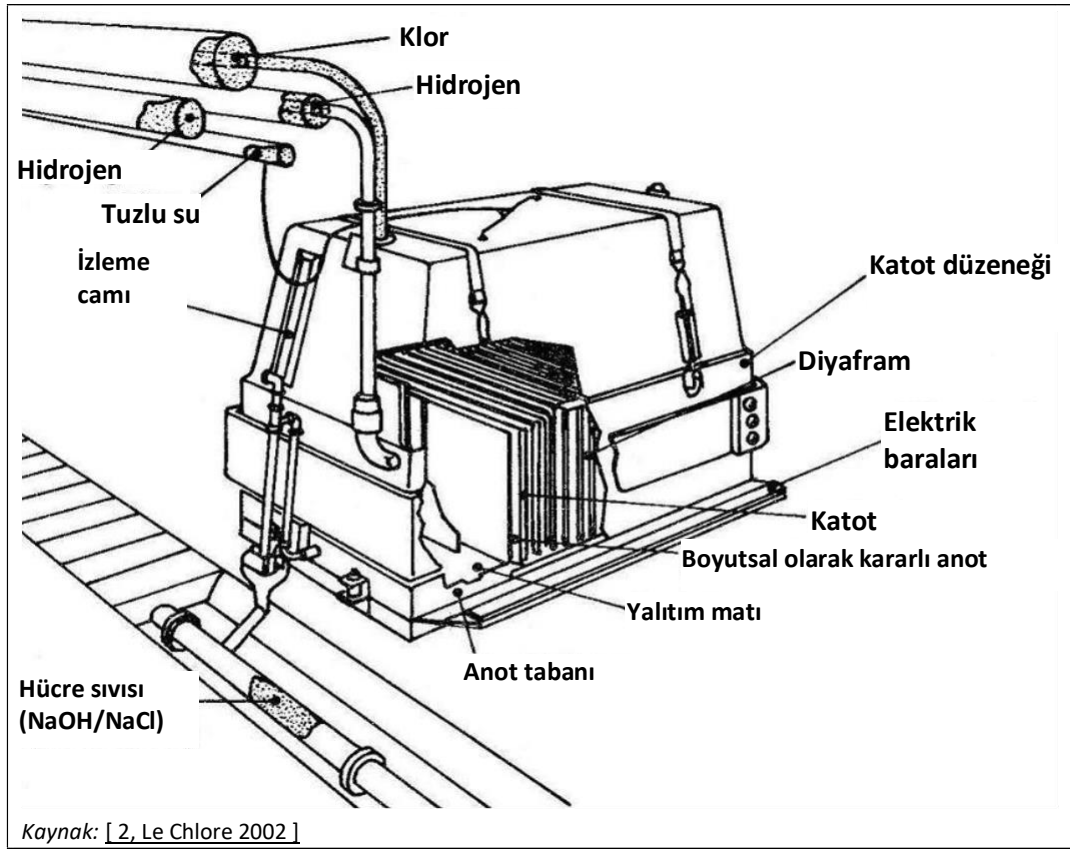
Asbestli diyaframlar kullanıldığında, diyafram hücresi tekniği doğal olarak asbest salımına yol açar [ 10, Kirk-Othmer 2002 ].

### 2.3.2 Hücre

Diyafram hücrelerinin çeşitli tasarımları geliştirilmekte ve ticari operasyonlarda kullanılmaktadır. Şekil 2.6'da, tipik bir tek kutuplu diyafram hücresinin şematik bir görünümü ve Şekil 2.7'de, bir tek kutuplu diyafram hücresi odasının bir örneği gösterilmektedir. Hücre başına tipik anot alanları 20 ila 100 m<sup>2</sup> arasında değişir [ 1, Ullmann's 2006 ].

Diyafram hücrelerinde kullanılan katotlar, hidrojenin aşırı gerilimini azaltan ve böylece önemli enerji tasarrufu sağlayan aktif bir kaplamaya sahip karbon çeliğinden oluşur. Kaplamalar iki veya daha fazla bileşenden oluşur. Bileşenlerden en az biri, oldukça gözenekli bir nikel yüzey bırakmak için kostik içinde süzülür [ 1, Ullmann's 2006 ]. Ömrünün sonunda diyaframı katot ağından çıkarmak için kaplamaları olumsuz etkileyebilecek güçlü bir su jeti kullanıldığından, kaplamaların sağlam olması gerekir.

Diyafram hücrelerinde kullanılan anotlar, rutenyum dioksit, titanyum dioksit ve kalay dioksit karışımı ile kaplanmış titanyumdan oluşur. Kaplamaların ömrü en az 12 yıldır [ 10, Kirk- Othmer 2002 ]. Ticari olarak en çok kabul gören tasarım, hücre montajı ve hücrenin genişletilmesi sırasında katot konumundayken anot yapısının sıkıştırılmasına imkan tanıyan genişletilebilir bir anot tasarımıdır. Başlangıçta katodun üzerine yerleştirilen ara parçalar, anot ve katot arasında birkaç milimetrelik kontrollü bir boşluk oluşturur. Boşluğun en aza indirilmesi, güç tüketiminin azalmasına yol açar [ 21, Kirk-Othmer 1995 ].



Şekil 2.6: Tipik bir tek kutuplu diyafram hücresinin şematik görünümü



Şekil 2.7: Tek kutuplu elektrolizörlerle donatılmış bir açık hava diyafram hücresi odasının görünümü

Eskiden grafit anotlar kullanılırken, grafit parçacıklarının tıkanmaya neden olmasından dolayı diyafram 90-100 gün sonra çalışamaz hale gelirdi. 2011 yılı itibarıyla tüm tesislerde metal anot kullanılmaktadır ve diyaframın kullanım ömrü



birkaç yıl olabilir. Bileşimdeki bir değişiklik nedeniyle hizmet ömürleri de artmıştır. En eski diyaframlar asbestli kağıt tabakalarından yapılıyordu, ancak 1920'lerin sonunda bunların yerini biriken asbest diyaframı almıştır. Saf asbestli diyaframlarda, tuzlu sudan gelen kalsiyum ve magnezyum iyonları tarafından hızlı tıkanma sorunu yaşanılıyordu. Asbest, iyi kimyasal ve mekanik kararlılığı ve nispeten ucuz ve bol bulunan bir malzeme olması nedeniyle seçilmiştir. 1970'lerin başlarından itibaren, saf asbestli diyaframların yerini, minimum %75 asbest ve %25'e kadar yüksek kimyasal dirençli lifli florokarbon polimer içeren diyaframlar almaya başladı. Bu Polimerle Modifiye Asbest (PMA) diyaframları daha kararlıdır çünkü polimer asbesti kararlı hale getirir ve bu da hücre voltajını düşürür ve ayrıca genişletilebilir bir anodun kullanımına olanak tanır [ 1, Ullmann's 2006 ]. Krizotil asbest ('beyaz asbest'), diyafram hücrelerinde kullanılan tek asbest şeklidir.

Çalışanların asbeste maruziyet potansiyeli ve çevreye salınan asbest emisyonları nedeniyle, asbestin diğer diyafram malzemeleriyle değiştirilmesi için çalışmalar yürütülmüştür.

Asbestsiz diyaframların gelişimi 1980'lerin ortalarında başlamıştır. 2010 yılında iki asbestsiz diyafram sistemi ticari olarak mevcuttu. Kullanılan malzemenin temeli, tüm asbestsiz diyaframlarda aynıdır (yani bir florokarbon polimeri, özellikle PTFE (politetrafloroetilen)). Farklılıklar, kullanılan dolgu maddelerinde ve hidrofobik PTFE liflerinin geçirgen ve hidrofilik bir diyafram oluşturmak için artırılma ve biriktirilme biçiminde yatmaktadır (Bölüm 4.2.2) [ 31, Euro Chlor 2010 ].

2013'te AB-27'deki yalnızca bir fabrika hala asbest diyaframları kullanıyordu: Stade'de (Almanya) Dow. Fransa'daki üç diyafram hücresi tesisinin tamamı (Fos-sur-Mer ve Lavéra'daki Kem One (eski adıyla Arkema) ve Le Pont de Claix'deki Vencorex (eski adıyla Perstorp) 2003'ten beri asbestsiz diyaframlarla çalışmaktadır. Ayrıca, Rheinberg'deki (Almanya) Solvay tesisi 2012'de asbestsiz diyaframlara dönüştürülmüştür. Bydgoszcz'deki (Polonya) Zachem fabrikası 2012'de kapatılmıştır [ 298, Euro Chlor 2013 ].

Ticari bir tesis, elektrolizör adı verilen tek bir üniteye birleştirilmiş birden fazla hücre elemanına sahiptir. Hem diyafram hem de membran elektrolizörleri tek kutuplu veya çift kutuplu olarak sınıflandırılır. Bu, Bölüm 2.4.3'te ayrıntılı olarak açıklanmaktadır. Klor-alkali üretim tesislerinde çift kutuplu elektrolizörlerden çok daha fazla tek kutuplu diyafram elektrolizörü vardır [ 1, Ullmann's 2006 ].

## 2.4 Membran hücresi tekniği

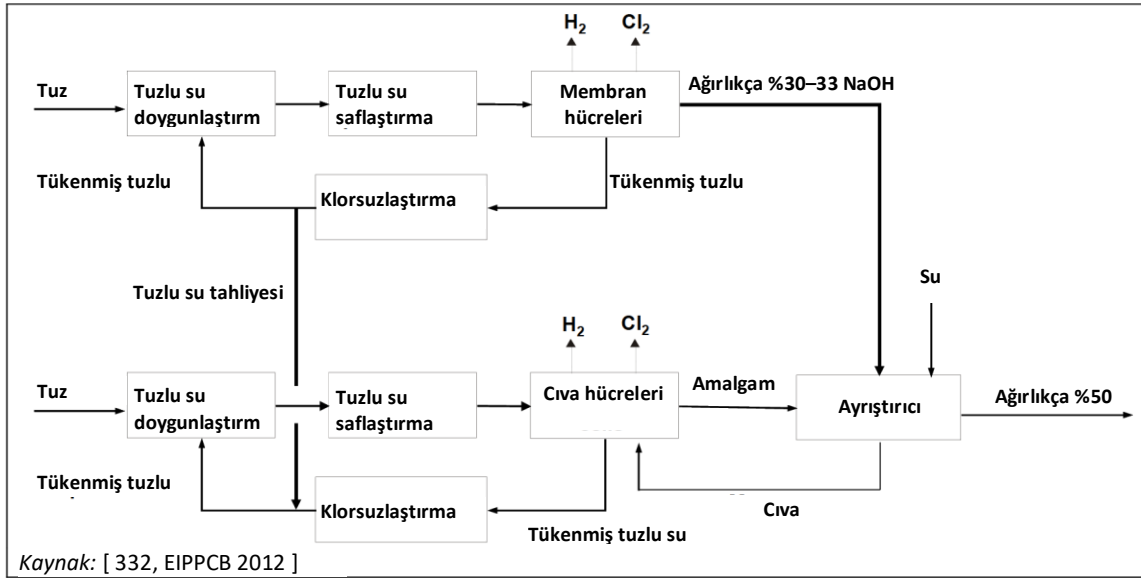
### 2.4.1 Genel açıklama

1970'lerin başında, ilk iyon değişim membranlarının geliştirilmesiyle, klor üretmek için yeni bir teknik ortaya çıkmıştır: Membran hücresi tekniği. İlk endüstriyel membran hücresi tesisi, 1975 yılında Japonya'da kurulmuştur. 1950'lerde Minamata Körfezi'ne boşaltılan metil cıva ile kirlenmiş atık suların neden olduğu Minamata hastalığı sonrasında Japon çevre düzenlemelerinin baskısı nedeniyle, Japonya, 1980'lerin ortasında tekniği dünyada geniş çapta uygulayan ilk ülke oldu. 1990'lardan beri, membran hücresi tekniği klor ve kostik soda/potas üretimi için en gelişmiş teknik olarak kabul edilmektedir [1, Ullmann's 2006].

Bu teknikte anot ve katot, iyon ileten bir membran ile ayrılır (Şekil 2.2). Tuzlu su çözeltisi, klorür iyonlarının oksitlenerek klor gazına dönüştüğü anot bölgesinden akar. Sodyum iyonları, bir mol sodyum başına yaklaşık 3,5 ila 4,5 mol su ile birlikte, membrandan bir kostik soda çözeltisi içeren katot bölgesine geçer [1, Ullmann's 2006]. Su, katotta elektroliz edilerek hidrojen gazı ve hidroksit iyonları açığa çıkar. Ürün akışının bir kısmını mineralleri giderilmiş su ile yaklaşık %30'luk bir konsantrasyona seyrelterek ve ardından katolit girişine geri dönüşüm yaparak hücrede ağırlıkça  $32 \pm 1$ 'de tutulan kostik soda üretmek için sodyum ve hidroksit iyonları birleşir (Şekil 2.1). Kostik soda devreden sürekli olarak çıkarılır. Tükenen tuzlu su anot bölgesinden boşaltılır ve tuzla yeniden doyurulur. Membran, klorür iyonlarının anot bölgesinden katot bölgesine geçişini büyük ölçüde engeller; bu nedenle üretilen kostik soda çözeltisi çok az sodyum klorür içerir (yaklaşık 50 mg/l). Hidroksitin geri dönüşü de membran tarafından büyük ölçüde önlenir, ancak yine de bu belirli bir dereceye kadar gerçekleşir ve anot bölgesinde oksijen, hipoklorit ve klorat oluşumunu artırarak kostik soda üretim açısından ilgili akım verimliliğinde %3-7'lik bir kayba yol açar [1, Ullmann's 2006], [10, Kirk-Othmer 2002], [22, Uhde 2009].

Bazı elektrolizörler daha fazla seyreltilmiş ağırlıkça %23–24 kostik soda üretir. Bu durumda, hücreye giren kostik, ağırlıkça yaklaşık %20-21'lik bir konsantrasyona sahiptir ve elektrolizin ısısı, ağırlıkça %23-24 kostik çözeltiyi ağırlıkça %32-34'e lük bir konsantrasyona çıkarmak için kullanılabilir. Genel enerji verimliliği, ağırlıkça %32 kostik çözeltisi ile gerçekleştirilen yukarıda bahsedilen prosesteki değerle karşılaştırılabilir, ancak kostik buharlaştırma için daha fazla ekipman gereklidir. Öte yandan membran hücrelerinin etrafındaki kostik devrede daha basit ve ucuz yapı malzemeleri kullanılabilir [3, Euro Chlor 2011], [300, Euro Chlor 2011].

Genel olarak, ağırlıkça %30-33 konsantrasyonda üretilen kostik, buharlaştırma yoluyla (buhar kullanılarak) ağırlıkça %50'lik olağan ticari standarttaki bir konsantrasyona getirilir. Diğer bir olasılık, membran hücrelerinde üretilen kostiği cıva hücrelerinin ayrıştırıcılarına besleme olarak kullanmaktır. Olası bir entegre tesisin akış şeması Şekil 2.8'de gösterilmektedir.



**Şekil 2.8: Membran ve cıva hücresi tekniklerinin entegrasyonunun akış şeması**

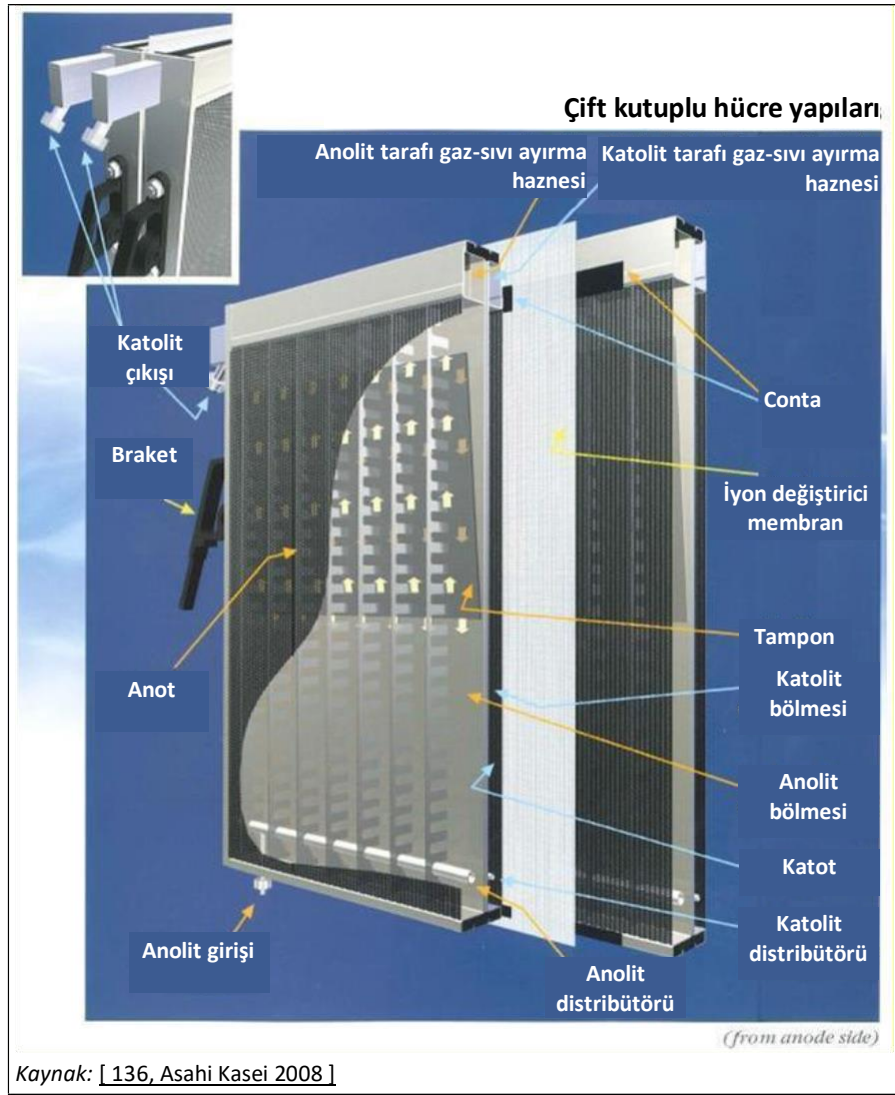
Üretilen kostik sodadaki sodyum klorat konsantrasyonu tipik olarak  $\leq 10$  ila  $50$  mg/kg arasında değişir [ 28, EIPPCB 2011 ]. Bu seviye, membran özelliklerine, operasyonel akım yoğunluğuna ve tuzlu sudaki klorat seviyelerine bağlıdır [ 3, Euro Chlor 2011 ]. Membran hücrelerinde üretilen klor, düşük konsantrasyonlarda oksijen içerir (hacimce %0,5–2,0). Oksijen ve klorat oluşumu, uygun özelliklere sahip bir anot kaplaması seçilerek ve/veya anot bölmesinde pH düşürülerek bastırılabilir [ 1, Ullmann's 2006 ], [ 10, Kirk-Othmer 2002 ].

Membran hücrelerinde tuzlu suyun tükenmesi, cıva hücrelerinde olduğundan iki veya üç kat daha fazla gerçekleşir; bu da tuzlu su sisteminin daha küçük olmasına olanak tanır. Böylelikle, aynı kapasiteye sahip cıva hücreli tesislere kıyasla önemli ölçüde daha düşük geri dönüşüm oranları ve daha az ekipman gereksinimi söz konusu olur [ 1, Ullmann's 2006 ], [ 22, Uhde 2009 ].

Membran hücresi tekniği, çok saf bir kostik soda çözeltisi üretme ve diğer tekniklere göre daha az enerji kullanma avantajına sahiptir. Ayrıca, membran hücresi tekniğinde ne çok toksik olarak sınıflandırılan cıva ne de toksik (kanserojen) olarak sınıflandırılan asbest kullanılır [ 76, Yönetmelik EC/1272/2008 2008 ]. Membran hücresi tekniğinin dezavantajları, konsantrasyonunu arttırmak için üretilen kostik sodanın buharlaştırılmasının gerekmesi ve bazı uygulamalarda, üretilen klor gazının genellikle sıvılaştırma ve buharlaştırma yoluyla oksijeni uzaklaştırmak için işlenmesi gerektirir. Ayrıca, bir membran hücresine giren tuzlu su, elektrolizden önce ek saflaştırma adımları gerektiren çok yüksek saflıkta olmalıdır (Bölüm 2.5.3.3) [ 1, Ullmann's 2006 ], [ 10, Kirk-Othmer 2002 ].

## 2.4.2 Hücre

Çeşitli membran hücresi tasarımları geliştirilmekte ve ticari işlemlerde kullanılmaktadır. Şekil 2.9'da, tipik bir çift kutuplu membranlı elektroliz hücresinin şematik bir görünümü, Şekil 2.10'da bir çift kutuplu membran hücresi odasının örneği ve Şekil 2.11'de, bir tek kutuplu membran hücresi odasının örneği gösterilmektedir.



Şekil 2.9: Tipik bir çift kutuplu membran elektroliz hücresinin şematik görünümü



Şekil 2.10: Çift kutuplu elektrolizörlerle donatılmış bir membran hücresi odasının görünümü



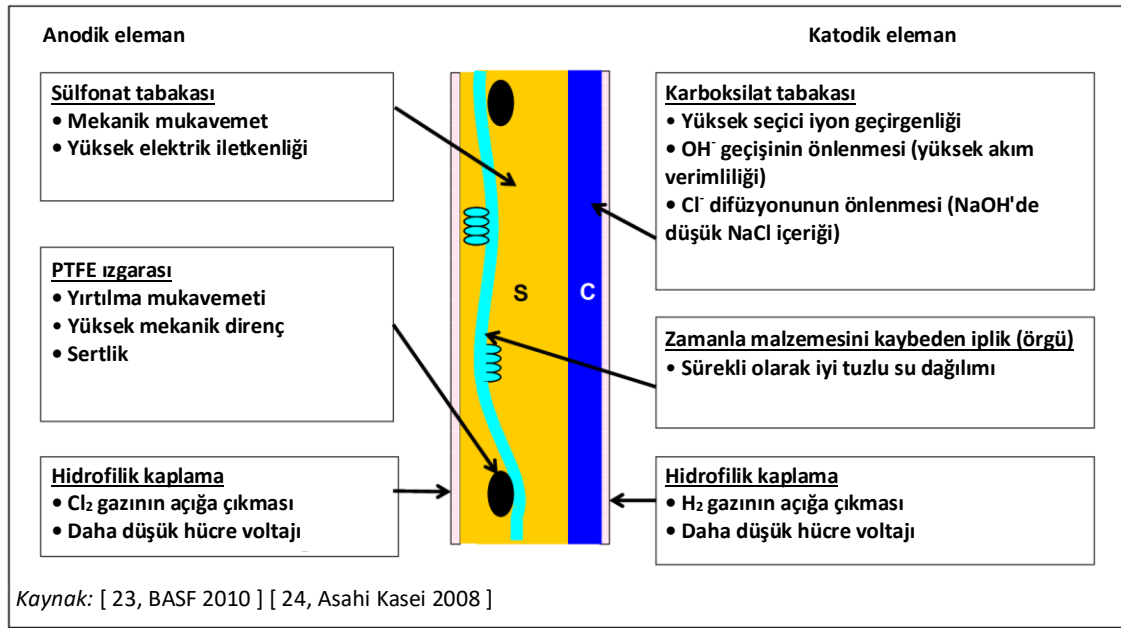


**Şekil 2.11:** Tek kutuplu elektrolizörlerle donatılmış bir membran hücresi odasının görünümü

Membran hücrelerinde kullanılan katot malzemesi nikeldir. Diyafram hücrelerinin katotları gibi, bunlar da genellikle substrattan daha kararlı olan ve yüzey alanını artıran ve aşırı gerilimi azaltan bir katalizör ile kaplanır. Kaplama malzemeleri Ni-S, Ni-Al ve Ni-NiO karışımları veya nikel ve platin grubu metallerin karışımları olabilir. Membran hücreleri için katot kaplamaları, daha yüksek kostik konsantrasyonu nedeniyle diyafram hücrelerinininkinden kimyasal olarak daha dirençli olmalıdır.

Kullanılan anotlar, rutenyum dioksit, titanyum dioksit ve iridyum dioksit karışımı ile kaplanmış titanyumdan oluşur. 21. yüzyılın başında, membran hücreleri için ikinci nesil kaplamalar, diyafram hücresi tekniğiyle benzer ömürler göstermiştir [ 1, Ullmann's 2006 ], [ 10, Kirk-Othmer 2002 ].

Klor-alkali endüstrisinde kullanılan membranlar genellikle perflorlu polimerlerden yapılır. Membranlar bir ila üç katmana sahip olabilir, ancak genellikle iki katmandan oluşur (Şekil 2.12). Bu katmanlardan biri, ikame edilmiş karboksilik gruplara sahip perflorlu bir polimerden oluşur ve katodik tarafa bitişiktir. Diğer katman, ikame edilmiş sülfonik gruplara sahip perflorlu bir polimerden oluşur ve anodik tarafa bitişiktir. Karboksilat tabakası, sodyum ve potasyum iyonlarının taşınması için yüksek bir seçicilik sergiler ve hidroksit, klorür, hipoklorit ve klorat iyonlarının taşınmasını büyük ölçüde engellerken, sülfonat tabakası iyi mekanik mukavemet ve yüksek elektrik iletkenliği sağlar. Membrana ek mekanik mukavemet kazandırmak için membran genellikle PTFE lifleri ile takviye edilir. Membranlar, bir tarafta klora ve diğer tarafta güçlü bir kostik çözeltiye maruz bırakılırken kararlılıklarını korumalıdır. Ticari olarak temin edilebilen membranlar, belirli bir kostik gücünde kullanım için optimize edilmektedir. Özel tasarıma bağlı olarak, membran boyutları 0,2 ila 5 m<sup>2</sup> arasında değişir. Klor-alkali membranların genel ekonomik ömrü yaklaşık üç ila beş yıldır [ 1, Ullmann's 2006 ], [ 26, Euro Chlor 2010 ].

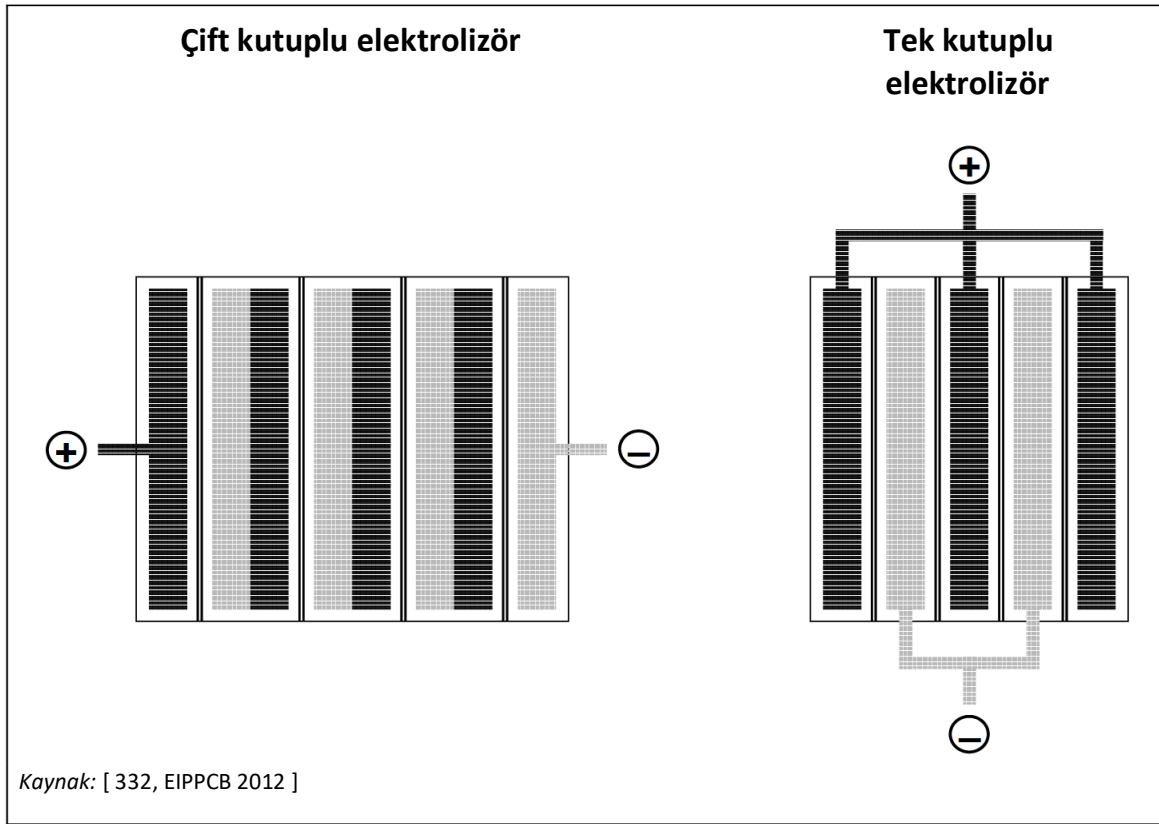


**Şekil 2.12: Bir membranın şematik görünümü**

Bir membran hücresinin tasarımında, elektrolitte voltaj düşüşünün en aza indirilmesi, elektrotları birbirine yaklaştırarak gerçekleştirilir. Ancak, boşluk çok küçük olduğunda, elektrotlar ve hidrofobik membran arasında gaz kabarcıklarının tutulması nedeniyle voltaj artar. Bu etki, membranın gaz halindeki ürünleri yüzeyinden salma kabiliyetini artırmak için membranın her iki tarafının ince bir gözenekli inorganik malzeme tabakasıyla kaplanmasıyla önlenir. Bu geliştirilmiş membranlar, sıfır boşluklu veya sınırlı boşluklu katot yapılarına sahip modern hücrelerin geliştirilmesine olanak sağlamıştır [ 10, Kirk-Othmer 2002 ], [ 26, Euro Chlor 2010 ].

### 2.4.3 Tek kutuplu ve çift kutuplu elektrolizörler

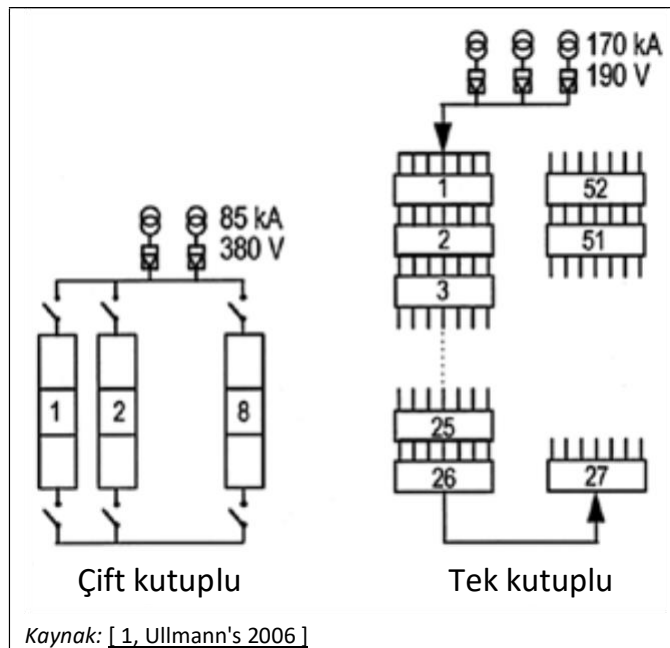
Çok sayıda membran veya diyafram hücresi içeren elektrolizörler, tek kutuplu veya çift kutuplu olarak sınıflandırılır. Bu sınıflandırma, tabii ki tüm hücreler için iki kutup veya elektrotlar gerektiren elektrokimyasal reaksiyonları değil, elektrolizör yapısı veya kurulumunu ifade eder. İki kutuplu bir düzenekte elemanlar düşük akım ve yüksek voltaj sağlayacak şekilde seri olarak bağlanır (Kirchhoff'un devre yasaları). Bir hücrenin katodu, doğrudan bitişik hücrenin anoduna bağlanır (Şekil 2.13). Tek kutuplu bir düzenekte, tüm anotlar ve katotlar paralel bağlanarak yüksek akımlı ve düşük voltajlı bir elektrolizör oluşturur. Akım, her bir anodik ve katodik elemana bağlanmalıdır; iki kutuplu bir elektrolizörde ise güç kaynağı sadece elektrolizörün uç kısmına bağlanır. Uzun akım yolu nedeniyle, tek kutuplu elektrolizörlerdeki ohm kayıpları, eş değer çift kutuplu elektrolizörlerdeki kayıplardan çok daha yüksektir ve bu da enerji tüketimini artırır [ 1, Ullmann's 2006 ].



**Şekil 2.13: Tek kutuplu ve çift kutuplu elektrolizörlerin basitleştirilmiş şeması**

Tek bir doğru akım devresinde birden fazla elektrolizör kullanılır (Şekil 2.14). Çift kutuplu elektrolizörler genellikle, düşük akım ve yüksek voltaj ile paralel bağlanır. Tek kutuplu elektrolizörler genellikle seri olarak bağlanır; bu da yüksek akım devresi ve düşük voltaj sağlar [ 1, Ullmann's 2006 ].

Tablo 2.2’de, aynı üretim kapasitesine sahip tek kutuplu ve çift kutuplu membran hücreli tesislerin tipik konfigürasyonları arasındaki farklılıklar gösterilmektedir. Tek kutuplu membran hücreli tesislerde, daha fazla sayıda elektrolizör bulunurken, elektrolizör başına hücre sayısı, bir çift kutuplu membran hücreli tesistekinden daha düşüktür.



**Şekil 2.14: Elektrolizör mimarisi**

Tablo 2.2: Bir çift kutuplu ve bir tek kutuplu membran hücreli tesisin tipik konfigürasyonları

| Parametre                       | Birim                              | Tek kutuplu konfigürasyon | Çift kutuplu konfigürasyon |
|---------------------------------|------------------------------------|---------------------------|----------------------------|
| Akım yoğunluğu                  | kA/m <sup>2</sup>                  | 3,7                       | 6,0                        |
| Aktif membran alanı             | m <sup>2</sup>                     | 1,75                      | 2,70                       |
| Elektrolizör başına hücre       | –                                  | 34                        | 181                        |
| Elektrolizör başına yük         | kA                                 | 220                       | 16,2                       |
| Elektrolizör sayısı             | –                                  | 67                        | 5                          |
| Klor kapasitesi                 | kt/yıl                             | 158                       | 158                        |
| Hücre voltajı                   | V                                  | 3,6                       | 3,2                        |
| Hücre odası voltajı             | V                                  | 240                       | 580                        |
| Elektrik tüketimi               | DC kWh /üretilen t Cl <sub>2</sub> | 2.860                     | 2.600                      |
| Kaynak: [ 26, Euro Chlor 2010 ] |                                    |                           |                            |

Bir elektrolizörün maksimum akım yoğunluğu, membranın direnci (iyon iletkenliği) ve hücrelerin hidrolik koşulları (oluşan gazın eliminasyonu) ile belirlenir. İlk tek kutuplu elektrolizörler 4 kA/m<sup>2</sup> maksimum akım yoğunluklarında çalışıyordu, ancak çift kutuplu elektrolizörler artık 6-7 kA/m<sup>2</sup> akım yoğunluklarında çalıştırılabilir ve pilot hücreler şu anda 10 kA/m<sup>2</sup> 'ye kadar test edilmektedir. Daha yüksek akım yoğunluklu elektrolizörler geliştirme eğilimi, yatırım maliyetlerini düşürmeyi amacıyla ilişkilirken, membranlardaki gelişmeler, anot-katot boşluğunu azaltma gibi elektroliz teknolojisindeki gelişmeler ve katalizör gelişmeleri enerji tüketimini azaltmaya yöneliktir [ 63, Euro Chlor 2011 ].

2011 yılında tek kutuplu membran elektrolizörler sadece mevcut tesislerin bakımı ve küçük kapasiteli yeni tesisler için ticarileştirildi. Bu değişiklik, yatırım ve işletme maliyetlerinin azalmasına ve ayrıca güvenliğin artmasına neden olan çift kutuplu elektrolizörlerin aşağıdaki avantajlarından kaynaklanmaktadır [ 26, Euro Chlor 2010 ]:

- daha kolay üretim;
- daha düşük akım nedeniyle daha küçük bakır baralar; ihtiyaç duyulan tek bakır akım dağıtıcıları, elektrolizörün uç kısımlarına bağlanan ana baralardır;
- çok verimli dahili devridaim nedeniyle enerji tüketimi üzerinde çok büyük etkiler olmaksızın daha yüksek akım yoğunluğunda çalışma imkanı;
- daha etkin kullanılan membran alanı (%85-87'den %90-92'ye);
- daha küçük voltaj düşüşü nedeniyle daha iyi enerji performansı;
- yedek çift kutuplu elektrolizöre gerek olmaması (tek kutuplu teknik için gerekli olan yedek elektrolizörlere kıyasla yalnızca bazı yedek bireysel hücreler gereklidir);
- kolay ve basit filtre baskı tasarımı sayesinde membranları değiştirmek için daha kısa süren kapatma ve çalıştırma aşamaları;
- daha yüksek çalışma esnekliği (paralel bağlantı nedeniyle her elektrolizör diğerlerinden bağımsız olarak çalıştırılabilir); sorunlu elektrolizörlerin izolasyonu için pahalı mobil kısa devre anahtarlarına gerek olmaması (Şekil 2.14);
- çift kutuplu elektrolizörleri klor tarafında hafif basınç altında çalıştırma imkanı (üfleleyiciye gerek yok);
- her bir hücre voltajının izlenmesiyle arızalı hücrelerin daha kolay tespiti.

## 2.5 Tuzlu su temini

### 2.5.1 Tuzun kaynakları, nitelikleri ve depolanması

Cıva ve membran hücrelerinde kullanılan tuzlu su normalde, katı tuzun seyrelmiş tuzlu su içinde çözülmesiyle elde edilir, ancak bazı tesislerde tek geçiş esasına göre çözelti madenciliği ile hazırlanmış tuzlu su kullanılır (yani, tuzlu su devridaimi yok). Diyafram hücreleri için tuzlu su temini her zaman tek geçiş esasına göre yapılır ve en yaygın olarak çözelti madenciliği ile hazırlanmış tuzlu su kullanılır, ancak kostik buharlaştırıcılardan geri kazanılan tuz, tuzlu su kaynağına geri döndürülebilir (Şekil 2.1).

Temel ham madde genellikle katı tuzdur: Mekanik madencilikle elde edilen kaya tuzu; deniz suyunun veya tuzlu suyun güneşte buharlaştırılmasıyla üretilen güneş tuzu veya çözelti madenciliği ile hazırlanmış tuzlu suyun saflaştırılması ve buharlaştırılmasından elde edilen vakum tuzu. Diğer kaynaklar arasında, diyafram hücresi tekniğinin kostik buharlaştırıcılarından geri kazanılan tuz ve malzemeyi çözmek ve yüzeye geri taşımak için suyu veya zayıf tuzlu suyu bir tuz birikintisine zorla uygulayarak elde edilen çözelti madenciliğiyle hazırlanmış tuzlu su bulunur [ 1, Ullmann's 2006 ], [ 10, Kirk-Othmer 2002 ]. Klor-alkali tesislerinde kullanılan sodyum klorürün %70'inin, tarihi depolama alanlarından gelen atıklar da dahil olmak üzere potas (KCl) madenciliğinden NaCl içeren atıkların arıtılmasıyla elde edildiği İspanya'da başka bir kaynak kullanılmaktadır [ 27, ANE 2010 ]. Özel durumlarda, diğer üretim proseslerinden gelen tuz içeren atık suyun geri dönüştürülmesi de mümkündür [ 33, Euro Chlor 2011 ].

2011 yılında AB-27 ve EFTA ülkelerinde, cıva hücreli tesislerde çoğunlukla vakum tuzu ve kaya tuzu, diyafram hücreli tesislerde çözelti madenciliğiyle hazırlanmış tuzlu su ve membran hücreli tesislerde çoğunlukla vakum tuzu ve daha az oranda çözelti madenciliğiyle hazırlanmış tuzlu su kullanılmıştır. Güneş tuzu sadece Güney Avrupa'daki birkaç tesis tarafından ve potas madenciliği atıklarından elde edilen tuz da İspanya'daki tesisler tarafından kullanılmıştır. Bazı tesislerde tuz türlerinin bir kombinasyonu kullanılmıştır [ 57, CAK TÇG 2012 ].

Farklı kaynaklardan elde edilen bileşimler çok çeşitlidir, ancak neredeyse tüm tuzlardaki ana safsızlık, bir tür kalsiyum sülfattır (Tablo 2.3). Güneş tuzu, en azından genel yıkama işleminden sonra, genellikle kaya tuzundan daha saftır. Ancak, topaklanmaya ve mekanik bozulmaya daha açıktır. Kaya tuzu genellikle daha fazla kalsiyum sülfat ve orantılı olarak daha az magnezyum içerir. Kalsiyumun magnezyuma oranının daha yüksek olması, hibrit parçacıkların oluşumundan dolayı magnezyum hidroksitin çökmesini iyileştirir. Birçok klor-alkali tesisi, halihazırda bir miktar saflaştırma işleminden geçmiş tuzla çalışır. Örneğin, çoğu güneş tuzu, soğurulmuş sıvıyı ve yüzey safsızlıklarını uzaklaştırmak için yıkanır ve vakum tuzu, kimyasal arıtmayla safsızlıkların çoğu uzaklaştırıldıktan sonra tuzlu sudan yeniden kristalleştirilir [ 10, Kirk-Othmer 2002 ]. İspanya'da potas madenciliği atıklarının saflaştırılmasıyla elde edilen tuzun bileşimi, Tablo 2.3'teki kaya tuzu bileşim aralığı dahilindedir [ 27, ANE 2010 ]. Çözelti madenciliğinden elde edilen tuz için de kaya tuzuna benzer bileşimler beklenebilir, ancak bu tuz çok daha düşük seviyelerde çözünmeyen bileşikler içerir [ 293, Euro Chlor 2012 ].

**Tablo 2.3: Klor-alkali elektrolizinde kullanılan tipik sodyum klorür bileşimleri**

| Bileşen                                                                    | Tuz kaynağı (1) |                     |            |
|----------------------------------------------------------------------------|-----------------|---------------------|------------|
|                                                                            | Kaya tuzu       | Yıkanmış güneş tuzu | Vakum tuzu |
| NaCl                                                                       | %93-99          | %99                 | %99,95     |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                                              | %0,2-1          | %0,2                | %0,04      |
| Ca <sup>2+</sup>                                                           | %0,05-0,4       | %0,04               | %0,0012    |
| Mg <sup>2+</sup>                                                           | %0,01-0,1       | %0,01               | %0,0001    |
| (1) Bileşimler kuru bazda verilmiştir.<br>Kaynak: [ 10, Kirk-Othmer 2002 ] |                 |                     |            |

Genellikle tuz, sahadan uymasını önlemek için çatısı olan kapalı bir alanda depolanır. Özellikle yağmur yağdığında veya depolama alanı yüzey suyuna veya yer altı suyuna yakınsa, kontaminasyonu önlemek için koruyucu sistemler kurulur.

Yüksek saflığı nedeniyle özellikle vakum tuzunun korunması gerekir. Çoğunlukla ferrosiyanürler olmak üzere topaklanma önleyici maddeler, vakum tuzunun topaklanmasını önlemek için hemen hemen her zaman eklenir, ancak kaya tuzu için bu nadiren uygulanır.

Çözelti madenciliğiyle hazırlanan tuzlu su bazen boru hatlarıyla 100 km'yi aşabilen mesafelere taşınır. Tuzlu su depolama tanklarında tutulur [ 1, Ullmann's 2006 ].

## 2.5.2 Tuzlu su hazırlama

Ham madde katı tuz olduğunda, bir çözme işlemi gerekli hale gelir ve bu açık veya kapalı kaplarda yapılabilir. Su ve/veya seyrelmiş tuzlu su, tuzun üzerine püskürtülebilir veya içinden geçilirken kademeli doyumluk için doyumlaştırıcının tabanına eklenebilir. İkinci durumda, doymuş tuzlu su, ekipmanın üst kısmından taşar. Modern doyumlaştırıcılar, tuz spreyi veya sisi emisyonlarını ve ayrıca cıva hücresi tekniğinin kullanılması durumunda cıva emisyonlarını azaltmak için kullanılan kapalı kaplardır. Doymuş tuzlu sudaki NaCl konsantrasyonları 310–315 g/l değerlerine ulaşır [ 1, Ullmann's 2006 ].

## 2.5.3 Tuzlu su saflaştırma

### 2.5.3.1 Genel açıklama

Şekil 2.1'de görülebileceği gibi, tuzlu su saflaştırma işlemi, üç hücre tekniğinin tümü için çökeltme ve filtrelemeden oluşan bir birincil sistemden ve membran hücre tekniği için ek bir ikincil sistemden oluşur. Elektroliz prosesini etkileyebilecek istenmeyen bileşenlerin (sülfat anyonları, Ca, Mg, Ba katyonları ve metaller) konsantrasyonunu azaltmak için tuzlu su saflaştırması gereklidir. Ham maddenin kalitesi ve üç tekniğin her biri için tuzlu su kalitesi gereksinimleri, tuzlu su arıtma ünitesinin karmaşıklığını belirler.

### 2.5.3.2 Birincil saflaştırma

Saflaştırmanın ilk aşamasında, kalsiyum ve magnezyum iyonlarını kalsiyum karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) ve magnezyum hidroksit ( $\text{Mg(OH)}_2$ ) olarak çökeltmek için sodyum karbonat ve sodyum hidroksit kullanılır. Bu işlem sırasında metaller (demir, titanyum, molibden, nikel, krom, vanadyum, tungsten) de hidroksit olarak çökebilir. Metal konsantrasyonlarını azaltmanın genel yolu, tuz için satın alma şartlarında maksimum konsantrasyon değerlerini belirtmektir. Kalsiyum sülfat ( $\text{CaSO}_4$ ) veya baryum sülfatın ( $\text{BaSO}_4$ ) çökertilmesiyle sülfat anyonlarını uzaklaştırmak için kalsiyum klorür ( $\text{CaCl}_2$ ) veya baryum tuzları ( $\text{BaCO}_3$  veya  $\text{BaCl}_2$ ) eklenerek sodyum sülfat kontrol edilebilir. Baryum sülfatın çökmesi, kalsiyum karbonat ve magnezyum hidroksitin çökmesi ile aynı anda gerçekleşebilirken, kalsiyum sülfatın çökmesi için ayrı bir kap gerekir.

Ham madde olarak vakum tuzu kullanıldığında, birincil arıtma ünitesinde tuzlu su akışının yalnızca bir kısmı arıtılabilirken, toplam akış genellikle diğer tuz türleri kullanıldığında arıtılır [ 3, Euro Chlor 2011 ]. Vakum tuzu kullanan bazı tesislerde, birincil tuzlu su saflaştırması tamamen atlanır [ 57, CAK TÇG 2012 ].

Ayrışan safsızlıklar, çökeltme, filtreleme veya her ikisinin kombinasyonu ile uzaklaştırılır. Ayrılan filtre çamuru, atılmadan önce filtre preslerinde, döner tamburlu vakum filtrelerinde veya santrifüjlerde genellikle %50-60 katı içeriği ulaşacak şekilde deriştirilir.

Sülfat içeriği de tuzlu suyun bir kısmını temizleyerek, tuzlu su akışını soğutarak ve  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ 'yu kristalleştirerek,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$  çift tuzunu çökeltmek, iyon değişimi yapılarak veya nano-filtreleme ile birlikte tuzlu suyun temizlenmesiyle pahalı baryum tuzları kullanılmadan da azaltılabilir.



Diyafram hücresi tekniğinde sülfatın uzaklaştırılması her zaman gerekli değildir çünkü sülfat, deriştirme işlemi sırasında hücre sıvısından saf  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  olarak uzaklaştırılabilir [ 1, Ullmann's 2006 ]. Membran hücresi tekniğinde, membranı olası çökelmelere karşı korumak için genellikle baryum tuzlarının kullanılmasından kaçınılır (Tablo 2.4) [ 3, Euro Chlor 2011 ].

Arıtılmış tuzlu su ideal olarak şunları içermelidir [ 1, Ullmann's 2006 ]:

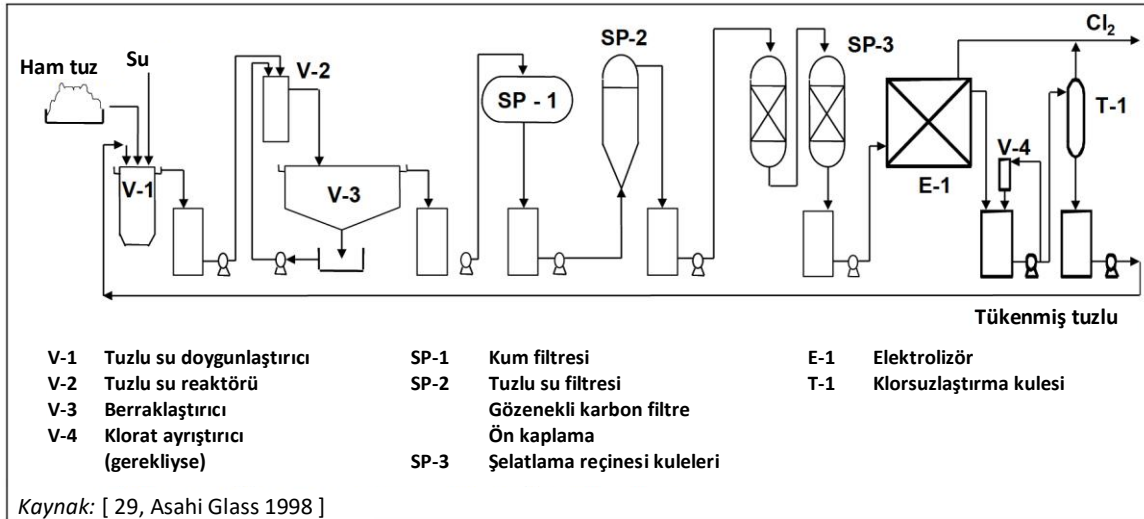
- Kalsiyum ( $\text{Ca}^{2+}$ ): < 2 mg/l;
- Magnezyum ( $\text{Mg}^{2+}$ ): < 1 mg/l;
- Sülfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ): < 5 g/l.

Tuzlu su cıva veya diyafram elektroliz hücrelerine girmeden önce, genellikle hidroklorik asit ile  $\text{pH} < 6$ 'ya asitleştirilir; bu, anot kaplamanın ömrünü uzatır ve oksijen, hipoklorit ve klorat oluşumunu azaltır [ 1, Ullmann's 2006 ].

### 2.5.3.3 İkincil saflaştırma: Membran hücresi tekniği

İyon değişim membranının yüksek performansını korumak için, besleme tuzlu suyu cıva veya diyafram hücre tekniklerinde olduğundan daha yüksek derecede saflaştırılmalıdır.

Tek başına çökelme adımı, kalsiyum ve magnezyum seviyelerini azaltmak için yeterli değildir ve bu nedenle ilave yumuşatma gereklidir. Şekil 2.15'te, membran hücresi tekniğinde kullanılan tuzlu su sistemi için olası bir yerleşimin akış diyagramı gösterilmektedir.



Şekil 2.15: Membran hücresi tekniğinde kullanılan tuzlu su sistemi için olası bir yerleşimin akış şeması

İkincil tuzlu su saflaştırma genellikle parlatma filtrelemesinden (Şekil 2.16) ve bir iyon değişim ünitesinde tuzlu su yumuşatma işleminden oluşur (Şekil 2.17).

Parlatma filtrelemesi, askıdaki parçacıkları yeterince azaltmak ve iyon değişim reçinesini hasardan korumak için genellikle mum tipi, plaka çerçeve veya basınçlı yaprak filtrelerden (selüloz bazlı bir ön kaplamalı veya kaplamasız) oluşur. Bazı durumlarda parlatma filtresine gerek duyulmaz.

İyon değişim şelatlama reçinesi arıtması, magnezyum ve kalsiyum konsantrasyonlarının toplamını < 20  $\mu\text{g/l}$ 'ye düşürmek için tasarlanmıştır. Tablo 2.4'te, metaller, sülfat ve diğer safsızlıklar için gereken tipik

özellikler gösterilmektedir. Kullanıcılar düşük akım yoğunluğunda ( $< 4 \text{ kA/m}^2$ ) veya yüksek akım yoğunluğunda çalışmak isterse bu istenen özellikler değişebilir. İstenen özellikler, yüksek akım yoğunlukları için daha katıdır. İstenen özellikler ayrıca safsızlıkların etkileşimine de bağlıdır. Bir safsızlığın varlığı zararlı olmasa da, diğerleriyle sinerjik etkisi zararlı olabilir (örneğin alüminyum, kalsiyum ve silika kombinasyonu). Reçine, yüksek saflıkta hidroklorik asit ve sodyum hidroksit çözeltileri ile periyodik olarak yenilenir. Genel olarak, bir reçine değişim kolonu çalışırken diğer bir reçine değişim kolonu rejenere edilir.

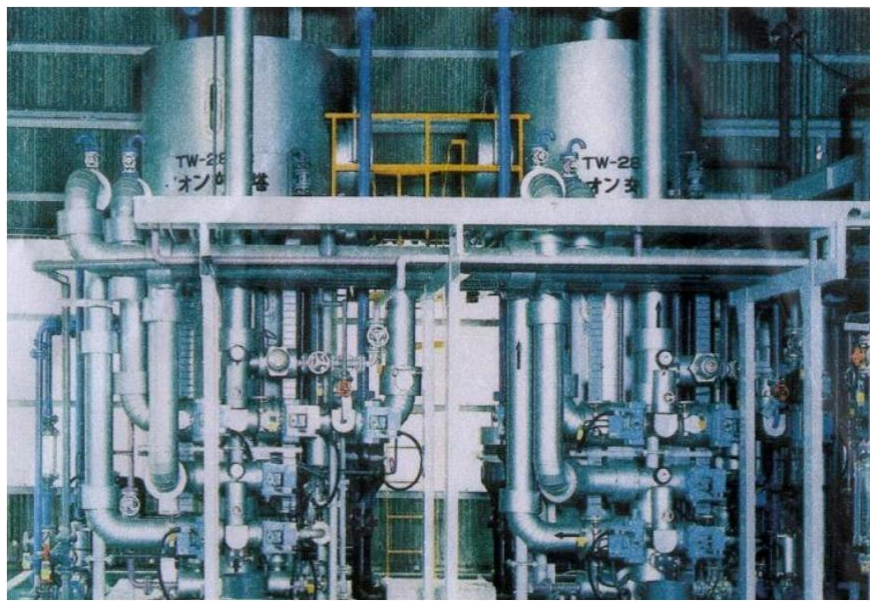
Tuzlu su membran elektroliz hücrelerine girmeden önce genellikle hidroklorik asit ile asitleştirilir; bu da anot kaplamanın ömrünü uzatır ve oksijen, hipoklorit ve klorat oluşumunu azaltır. Ancak, bu, demir ve alüminyum gibi safsızlıkların ayrışmasının, dışarıda membran yüzeyinin yakınından ziyade membranın içinde meydana gelme riskini artırır. Ayrıca, aşırı asitleştirme, membranda yüksek iyon seçiciliği sağlayan karboksilat gruplarının hidrolizini tersine çevirebilir ve böylece onlara geri döndürülemez şekilde zarar verebilir [ 10, Kirk-Othmer 2002 ], [ 34, Solvay 2010 ], [ 72, Nishio 2011 ].



Kaynak: [ 29, Asahi Glass 1998 ]

**Şekil 2.16:** İkincil tuzlu su saflaştırma sistemindeki parlatma filtrelerinin görünümü





Kaynak: [ 29, Asahi Glass 1998 ]

Şekil 2.17: İkincil tuzlu su arıtma sistemindeki şelat reçine kulelerinin görünümü

**Tablo 2.4: Kaynaklarıyla birlikte tipik safsızlıklar, membran hücresi tekniği üzerindeki etkileri ve tipik tuzlu su spesifikasyonları**

| Safsızlık                                     | Kaynak                                                        | Tuzlu su spesifikasyonunun tipik üst sınırı  | Etkiler         | Mekanizma                                                                                                                                                                                             |
|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$             | Tuz                                                           | 20 ppb                                       | Ca: AV<br>Mg: V | Ca: Membranın katot tarafına yakın çeşitli anyonlarla çökelme, membranda silika ve iyot ile çökelme<br>Mg: Membranın anot tarafına yakın $\text{OH}^-$ ile ince çökelme, membranda silika ile çökelme |
| $\text{Sr}^{2+}$                              | Tuz                                                           | 0,1-4 ppm                                    | AV, V           | Membranın katot tarafında hidroksit ile çökelme, membranda silika ve iyot ile çökelme                                                                                                                 |
| $\text{Ba}^{2+}$                              | Tuz                                                           | 0,05–0,5 ppm                                 | AV, V           | Membran içinde iyot ile çok ince çökelme, membranda silika ile çökelme                                                                                                                                |
| $\text{Al}^{3+}$                              | Tuz                                                           | 0,1 ppm                                      | AV, V           | Membranda silika ile çökelme, membranın katot tarafına yakın kalsiyum/stronsiyum alüminosilikatların çökmesi                                                                                          |
| $\text{Fe}^{3+}$                              | Tuz, boru tesisatı, tank malzemesi, topaklanma önleyici madde | 0,05–0,1 ppm (1)                             | V               | Katot üzerinde birikme, membranın anot tarafında veya membranda hidroksit ile çökelme (tuzlu suyun pH'ına bağlı olarak)                                                                               |
| $\text{Hg}^{2+}$                              | Cıva hücresi tesisinin paralel çalıştırılması                 | 0,2 ppm ağır metaller                        | V               | Katot üzerinde birikme                                                                                                                                                                                |
| $\text{Ni}^{2+}$                              | Tuz, boru tesisatı, tank malzemesi, katot                     | 0,2 ppm ağır metaller                        | V               | Katot üzerinde birikme, membranda soğurma                                                                                                                                                             |
| $\text{ClO}_3^-$                              | Proses yan reaksiyonları                                      | 10 g/l ( $\text{NaClO}_3$ olarak)            | D               | İyon değiştirici reçinenin klorlanması                                                                                                                                                                |
| I (örneğin $\text{H}_2\text{IO}_3^-$ )<br>6   | Tuz                                                           | 0,1-0,2 ppm                                  | AV, V           | Membran içinde kalsiyum, stronsiyum veya baryum ile çok ince çökelme, membranın katot tarafında sodyum ile çökelme                                                                                    |
| F-                                            | Tuz                                                           | 0,5 ppm                                      | V               | Anot kaplamanın tahrip olması                                                                                                                                                                         |
| $\text{SO}_4^{2-}$                            | Tuz, $\text{NaHSO}_3$ ile klorsuzlaştırma                     | < 4–8 g/l ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ olarak) | AV              | Membranın katot tarafına yakın sodyum ile çökelme, baryum ile anot kaplama                                                                                                                            |
| $\text{SiO}_2$ (örneğin $\text{SiO}_2$ )<br>3 | Tuz                                                           | 10 ppm                                       | AV              | Silikanın kendisi zararsızdır, ancak magnezyum, kalsiyum, stronsiyum, baryum veya alüminyum varlığında silikatlar oluşabilir (yukarıya bakın)                                                         |
| Askıda katı madde                             | Tuz                                                           | 0,5–1 ppm                                    | V               | Membranın anot tarafında çökelme                                                                                                                                                                      |
| Toplam organik karbon                         | Tuz                                                           | 1–10 ppm                                     | V               | Artan köpüklenme, aşırı kaplama                                                                                                                                                                       |

(1) Asitlenmemiş besleme tuzlu suda daha yüksek demir derişimlerine izin verilebilir.

Not: AV = akım verimliliği azalır; D = diğer etkiler; V = hücre voltajı artar.

Kaynak: [ 1, Ullmann's 2006 ], [ 23, BASF 2010 ], [ 72, Nishio 2011 ], [ 136, Asahi Kasei 2008 ], [ 146, Arkema 2009 ]

### 2.5.3.4 Tuzlu sudaki azot bileşiklerinin kontrolü

Tuzlu sudaki bazı azot bileşiklerinin varlığı, patlayıcı bir madde olan azot triklorür ( $\text{NCl}_3$ ) oluşumuna yol açar. Tuzlu sudaki azot bileşiklerinin konsantrasyonunu azaltmak için uygulanan teknikler,  $\text{NCl}_3$ 'ü kontrol etmek için uygulanan diğer tekniklerle birlikte Bölüm 2.6.11.4'te açıklanmıştır.

### 2.5.4 Tuzlu su klorsuzlaştırma ve yeniden doyunlaştırma

Cıva ve membran hücreli tesisler genellikle tuzlu su devridaimi ve yeniden doyunlaştırma ile çalışır (Şekil 2.1). Ancak, 2011 yılında, biri cıva hücresi tekniğini kullanan, diğeri membran hücresi tekniğini kullanan ve üçüncüsü hem cıva hem de membran hücresi tekniğini kullanan ve tek geçiş esasına göre çalışan üç tesis vardı. Bu tesisler İspanya, Portekiz ve Birleşik Krallık'ta denize ve büyük yer altı tuz yataklarına yakın konumdadır (Ek'teki Tablo 8.1) [37, Euro Chlor 2010]. Diyafram hücreli tesisler her zaman tek geçişli tuzlu su devresi kullanır, ancak bazıları kostik buharlaştırıcılardan geri kazanılan tuzu kullanarak tuzlu su doyunlaştırma işlemini uygular.

Devridaim devrelerinde, elektrolizörlerden çıkan seyrelmiş tuzlu su önce klorsuzlaştırılır:

- sadece kısmen cıva hücresi tekniği için (tuzlu suda aktif kloru bırakmak, cıvayı  $\text{HgCl}^{3-}$  ve  $\text{HgCl}_4^{2-}$  olarak oksitlenmiş formunda tutar ve tuzlu su saflaştırma çamurunda metalik cıva bulunmasını önler [3, Euro Chlor 2011]);
- tamamen membran hücresi tekniği için (burada gereklidir çünkü aktif klor, ikincil tuzlu su arıtma ünitesinin iyon değişim reçinelerine zarar verebilir).

Bu amaçla, 0,4–1 g/l çözünmüş klor içeren tuzlu su genellikle pH 2–2,5'e asitleştirilir ve çözünmüş klorun çoğunluğunu 10–30 mg/l kalıntı konsantrasyonuyla çıkarmak için hava üfleme bir kolona gönderilir veya 50–60 kPa'lık bir vakum sistemine püskürtülür. Klor içeren buharlar daha sonra ham klor toplama ünitesine geri beslenir veya klor soğurma ünitesine yönlendirilir. Klorsuz tuzlu sudan buharlaşan su bir soğutucuda yoğunlaştırılır. Yoğuşma sıvısı tuzlu su sistemine geri gönderilebilir veya kimyasal olarak klorsuzlaştırılabilir [1, Ullmann's 2006].

Membran hücresi tekniği için, tuzlu suyun bir aktif karbon yatağından geçirilmesi, katalitik indirgeme veya sülfite gibi kimyasal indirgeme maddelerinin kullanılmasıyla tam klorsuzlaştırma sağlanır (Bölüm 4.3.6.3). Kalıntı seviyelerinin  $< 0,5$  mg/l veya saptama sınırının altında [3, Euro Chlor 2011] ve  $< 0,1$  mg/l [211, Dibble ve White 1988] olduğu bildirilmiştir.

Diyafram sistemi için bu tür bir klorsuzlaştırma işlemi gerekli değildir, çünkü diyaframdan geçen herhangi bir klor, kostik soda ile reaksiyona girerek katolit bölmesinde hipoklorit veya klorat oluşturur.

Doyunlaştırma, saf olmayan tuz ile gerçekleştirilirse (ardından toplam tuzlu su akışının bir birincil saflaştırma aşaması uygulanır), klorsuz tuzlu suyun pH değeri daha sonra, safsızlıkların tuzdan çözünabilirliğini azaltmak için kostik soda ile bir alkaline değeri getirilir. Doyunlaştırma saf tuz ile gerçekleştirilirse (sonrasında akışın küçük bir kısmında birincil saflaştırma uygulanarak), yeniden doyunlaştırmadan önce herhangi bir alkalileştirme aşaması yoktur (yalnızca saflaştırma aşamasında).

Katı tuz kullanılarak tuzlu suyun yeniden doyunlaştırılması Bölüm 2.5.2'de açıklanmıştır. Çözelti madenciliğiyle hazırlanmış tuzlu su ile çalışan cıva veya membran hücreli tesislerde tuzlu suyun yeniden doyunlaştırılması buharlaştırma ile sağlanır. Bu adımda, sodyum sülfat çöktürülerek geri kazanılabilir, saflaştırılabilir ve başka amaçlar için kullanılabilir.

Diyafram hücrelerinde, katolit sıvısı (ağırlıkça %10–12 NaOH, ağırlıkça %15–17 NaCl) doğrudan kullanılır veya kostik buharlaştırıcılara aktarılır.

katı tuz ve ağırlıkça %50 kostik geri kazanılır. Taze tuzlu su, diyafram elektrolizörlerine girmeden önce kostik buharlaştırıcılardan gelen geri dönüştürülmüş katı tuzla doyunlaştırılabilir.

### 2.5.5 Klorat imhası: Membran hücresi tekniği

İyon değişim reçineleri (Tablo 2.4), kostik kalitesi ve çevreye salınan emisyonlar üzerinde olumsuz etkileri olabilecek tuzlu su devresinde klorat oluşumunu azaltmak için, bazı membran hücreli tesisler klorsuzlaştırmadan önce bir klorat imha ünitesi çalıştırır (Şekil 2.1). Uygulanan teknikler arasında, 85 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda kloratın hidroklorik asit ile klora indirgenmesi ve kloratın hidrojen ile katalitik olarak indirgenmesi yer alır (Bölüm 4.3.6.4).

## 2.6 Klor işleme, depolama ve taşıma

### 2.6.1 Genel açıklama

Genel olarak, klor kullanılmadan önce soğutma, temizleme, kurutma, sıkıştırma ve sıvılaştırma için bir dizi prostesten geçer. Bazı uygulamalarda sıvılaştırmaya gerek kalmadan kuru gaz olarak kullanılabilir. Çok nadiren, doğrudan elektrolizörlerden çıktığı halde kullanılabilir. Elektrolizörlerden depolamaya genel bir klor akışı Şekil 2.1'de sunulmaktadır. Klor prosesi genellikle sıcak, ıslak hücre gazını alır ve bunu soğuk, kuru bir gaza dönüştürür. Elektrolizörlerden çıkan klor gazı yaklaşık 80-90 °C sıcaklığa sahiptir ve su buharı ile doyurulur. Ayrıca tuzlu su sisi, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> gibi safsızlıklar ve eser miktarda klorlu hidrokarbon içerir. Elektrolizörler, anolit ve katolitin basıncı arasında yalnızca birkaç mbar farkla atmosferik basınçta çalıştırılır.

### 2.6.2 Malzemeler

Klorun güçlü bir oksitleyici olması, çalışma koşullarına (sıcaklık, basınç, maddenin hali, nem içeriği) bağlı olarak, işlemenin tüm aşamalarında yapı malzemelerinin dikkatli bir şekilde seçilmesini gerektirir. Çoğu metal, 100 °C'nin altındaki sıcaklıklarda kuru klora dayanıklıdır. Her metal için belirli bir sıcaklığın üzerinde, ayrıca metalin partikül boyutuna bağlı olarak, kendiliğinden tutuşma meydana gelir (demir için 150-250 °C). Karbon çeliği, kuru klor gazı için en yaygın olarak kullanılan malzemedir (20 ppmw'nin altındaki su içeriği). Islak klor gazı, tantal ve klor-alkali tesislerinde tercih edilen seçenek olan titanyum haricinde en yaygın olarak kullanılan metalik malzemelere hızla saldırır. Ancak sistem yeterince ıslak kalmazsa titanyum kendiliğinden tutuşur (tutuşma sıcaklığı ~ 20 °C). Koşullara bağlı olarak alaşımlar, grafit, cam, porselen ve polimerler gibi diğer yapı malzemeleri kullanılabilir. Yağlar veya gresler, tamamen halojenlenmedikçe, temas halinde genellikle klor ile reaksiyona girer [1, Ullmann's 2006], [3, Euro Chlor 2011].

### 2.6.3 Soğutma

Birincil soğutma prosesinde, kullanılacak toplam gaz hacmi azaltılır ve nemin büyük bir bölümü yoğunlaştırılır. Soğutma, su, tuzlu su veya diğer sıvılarla bir veya birkaç aşamada gerçekleştirilir. Aşırı soğutmadan kaçınmak için özen gösterilir, çünkü yaklaşık 10 °C'de klor, klor hidrat (Cl<sub>2</sub> · n H<sub>2</sub>O; n = 7-8) olarak bilinen katı bir madde oluşturmak üzere suyla birleşebilir. 15 °C'nin üzerindeki sıcaklıkların korunması, proses ekipmanında tıkanmaları önler [1, Ullmann's 2006], [54, Euro Chlor 2010], [117, Euro Chlor ve Spolchemie 2012].

Klor gazını soğutmak için sıklıkla iki yöntem kullanılır [38, O'Brien ve White 1995], [117, Euro Chlor ve Spolchemie 2012].

- Bu yöntemlerden biri, bir titanyum yüzeyle dolaylı soğutmadır (genellikle tek geçişli dikey gövde borulu ısı eşanjöründe). Ortaya çıkan yoğunlaşma sıvısı, cıva veya membran hücresi tekniğinin tuzlu su sistemine geri beslenir veya diyafram hücresi tekniğinde buharlaştırma yoluyla kloruzlaştırılır. Bu yöntem, daha az klorun yoğunlaşmasına veya emilmesine neden olur ve bertaraf edilmesi gereken klora doymuş suyu daha az üretir. Dolaylı soğutma, tek geçişli, açık devirdaimli veya kapalı çevrimli sistemlerde gerçekleştirilebilir.
- Başka bir yöntem ise, su (veya tuzlu su veya diğer sıvılar) ile doğrudan soğutmadır. Klor gazı doğrudan bir kulenin dibinden geçirilerek soğutulur. Su üstten püskürtülür ve klora ters yönde akar. Azot triklorür oluşumunu önlemek için soğutma suyu genellikle eser miktarda bile amonyum tuzu içermez.

Bu yöntem, daha iyi kütle aktarım özellikleri ve daha yüksek ısı verimlilik avantajına sahiptir. Doğrudan soğutma genellikle kapalı devre sistemlerde gerçekleştirilir.

#### 2.6.4 Islak klorun temizlenmesi

Birincil soğutmanın ardından, su damlacıkları ve tuzlu su sisi gibi safsızlıklar, cam yünü dolgulu veya gözenekli kuvars granüllü özel filtreler kullanılarak veya bir elektrostatik çöktürücü vasıtasıyla mekanik olarak uzaklaştırılır. Klor daha sonra kurutma kulelerine geçirilir [1, Ullmann's 2006].

#### 2.6.5 Kurutma

Soğutma sisteminden gelen klor, su buharına neredeyse doymuş haldedir. Su içeriği tipik olarak hacimce %1-3'tür. Bu, akış yönü korozyonunu önlemek ve hidrat oluşumunu en aza indirmek için azaltılmalıdır [38, O'Brien ve White 1995].

Klorun kurutulması, neredeyse sadece derişik sülfürik asit (ağırlıkça %96-98) ile, nem içeriğini 20 mg/m<sup>3</sup>'ün altına indiren karşı akım temas kulelerinde iki ila altı aşamada gerçekleştirilir [54, Euro Chlor 2010]. Kalan nem içeriği, son kurutma aşamasında sülfürik asidin sıcaklığına ve konsantrasyonuna bağlıdır. Düşük sıcaklıkta sıvılaştırma için (Bölüm 2.6.8), kurutma kulelerine daha fazla denge aşaması eklenerek veya 3-9 mg/m<sup>3</sup> seviyelerine ulaşacak şekilde moleküler elekler kullanılarak sağlanabilecek daha düşük bir nem içeriği gereklidir [3, Euro Chlor 2011], [54, Euro Chlor 2010].

Aşama sayısı, kullanılan sülfürik asidin nihai mukavemetini düşürmek için genellikle artırılır. Örneğin, ağırlıkça %50-65'lik bir kullanılmış asit konsantrasyonuna ulaşmak için üç aşama gerekirken, ağırlıkça %30-40'lık bir nihai konsantrasyon için altı aşama gereklidir. Kolonlar, sıvı dağılımını iyileştirmek, verimliliği artırmak ve basınç düşüşlerini azaltmak ve böylece enerji tüketimini azaltmak için klora ve sülfürik aside dayanıklı plastik dolgu içerir. Dolaşımdaki asidin seyreltilmesi sırasında açığa çıkan ısı, titanyum ısı eşanjörleri tarafından uzaklaştırılır ve kullanılan asit, kimyasal olarak veya sıyırma yoluyla kloruzlaştırılır. Kullanılan asidin konsantrasyonu, kurutma aşamalarının sayısına ve diğer potansiyel kullanım veya bertaraf yöntemine bağlıdır. Bazı durumlarda asit, vakum altında ısıtılarak ağırlıkça %96 gelecek şekilde yeniden deriştirilir ve ardından yeniden devridaim sokulur. Bazen asit satılır veya başka amaçlar için kullanılır. Nadiren atık olarak atılır [3, Euro Chlor 2011], [54, Euro Chlor 2010].

#### 2.6.6 Kuru klorun temizlenmesi

Kuru klor, kurutma kulesinin tepesini terk ederken, sülfürik asit damlacıklarının sürüklenmesini önlemek için yüksek verimli buğu çözücülerden veya dolgulu bir yataktan geçer.

Klorla kurutmadan sonraki potansiyel temizleme adımları arasında şunlar yer alır [1, Ullmann's 2006], [3, Euro Chlor 2011], [54, Euro Chlor 2010], [56, Euro Chlor 2008]:

- organik safsızlıkları gidermek için karbon yatakları üzerinde yüzeye tutundurma;
- azot triklorürü ve organik safsızlıkları uzaklaştırmak için karbon tetraklorür gibi uygun bir çözücü kullanılarak soğurma ve geri bırakma;
- azot triklorürü uzaklaştırmak için derişik hidroklorik asitle yıkama;
- azot triklorürü, organik safsızlıkları, karbondioksiti ve bromu uzaklaştırmak için sıvı klor ile yıkama;
- azot triklorür ve hidrojeni yok etmek için kızılötesi ile ışınlama.

## 2.6.7 Sıkıştırma

Kurutma ve olası ek temizleme işleminden sonra, üretim miktarı ve istenen basınca bağlı olarak klor gazı çeşitli kompresörler ile sıkıştırılabilir [ 1, Ullmann's 2006 ], [ 3, Euro Chlor 2011 ]:

Döner kompresörler, örneğin:

- kompresör başına 150 t/g üretim hacmi ve 4 bar veya iki kademeli kompresörlerde 12 bar basınç için sülfürik asit sıvı halkalı kompresörler;
- düşük üretim hacmi ve 16 bar'a kadar basınçlar için vidalı kompresörler.

Pistonlu kompresörler, örneğin:

- kompresör başına 200 t/g üretim hacmi ve 16 bar'a kadar basınçlar için kuru halkalı kompresörler.

Santrifüjlü kompresörler, örneğin:

- ünite başına ~ 1800 t/g'ye kadar üretim hacmi ve 16 bar'a kadar basınçlar için tek veya çok kademeli çalıştırılan turbo kompresörler;
- kompresör başına 80–250 t/g üretim hacmi ve 3 bar'a kadar basınçlar için Sundyne üfleyiciler.

Sıkıştırmadan kaynaklanan ısı oluşumu nedeniyle, genellikle kademeler arasında soğutucu bulunan çok kademeli üniteler gereklidir. Kompresör contalarında, klorun atmosfere sızmasını önlemek için genellikle basınçlı bir tahliye çıkışı yer alır [ 39, HMSO 1993 ]. Yüksek sıcaklıklarda kuru klor, demir ile kendiliğinden ve kontrolsüz bir şekilde reaksiyona girebilir. Klor sıcaklıkları bu nedenle genellikle 120 °C'nin altında tutulur (Bölüm 2.6.2) [ 56, Euro Chlor 2008 ].

## 2.6.8 Sıvılaştırma

Sıvılaştırma, farklı basınç ve sıcaklık seviyelerinde gerçekleştirilebilir: Ortam sıcaklığında ve yüksek basınçta (örneğin 18 °C ve 7–12 bar), düşük sıcaklık ve düşük basınçta (örneğin -35 °C ve 1 bar) veya başka herhangi bir ara sıcaklık ve basınç değerinde. Uygun sıvılaştırma koşullarının seçilmesi için önemli faktörler arasında klor gazının bileşimi, sıvı klorun istenen saflığı ve istenen verim yer alır. Sıvılaştırma basıncının artırılması, sıkıştırmanın enerji tüketimini artırır ancak soğutma için gerekli enerji azalarak enerji tüketiminde genel bir azalma söz konusu olur.

Hidrojen artık gazda deriştiginden ve konsantrasyonunun alt patlama sınırının altında tutulması gerektiğinden, sıvılaştırma verimi tipik olarak tek kademeli bir kurulumda %90-95 ile sınırlıdır (Bölüm 2.6.11.3).

Çok kademeli sıvılaştırma ile %99,8'e kadar yüksek verimler elde edilebilir. Tipik olarak, birincil sıvılaştırmadan sonra patlamalara karşı korunan küçük hacimli sıvılaştırıcılar kullanılır ve karışımı alt patlama sınırının altında tutmak için inert gaz eklenir [ 1, Ullmann's 2006 ]. Diğer bir olasılık, bir kolonda klor gazı ile reaksiyon sağlayarak sistemden hidrojeni uzaklaştırmak ve bir hidroklorik asit ünitesinde geri kazanılabilen hidrojen klorür elde etmektir. Kalan klor gazı daha sonra güvenli bir şekilde yoğunlaştırılabilir. Hidroklorik asit satılabilir bir ürünse veya ferrik klorür gibi akış yönü üretim operasyonlarında bir besleme stoku olarak kullanılabiliriyorsa bu çözüm seçilebilir.

Sıvılaştırmanın belirli bir aşamasında soğutucu seçimi, klorun basıncına bağlıdır. Basınç yeterince yüksek olduğunda, dolaylı soğutucu olarak su kullanılabilir.



Basınç nispeten düşük olduğunda, hidrokloroflorokarbonlar (HCFC'ler) veya hidroflorokarbonlar (HFC'ler), tipik olarak klorodiflorometan (HCFC-22) ve 1,1,1,2-tetrafloroetan (HFC-134a) (dolaylı soğutma), amonyak (dolaylı soğutma) veya sıvı klor (doğrudan soğutma) kullanılır.

HCFC-22 gibi HCFC'lerin kullanımı genel olarak yasaktır, ancak geri kazanılmış veya geri dönüştürülmüş HCFC'ler, 31 Aralık 2014 tarihine kadar mevcut soğutma ekipmanlarının bakım veya servis işlemlerinde kullanılabilir [ 78, Yönetmelik EC/1005/2009 2009 ].

2010 ve 2012'de gerçekleştirilen iki ankette (Bölüm 3.1), AB-27'deki 24 fabrika, 2008 ile 2011 arasındaki dönemde sıvılaştırma için kullanılan soğutucular hakkında bilgi vermiştir. Sekiz tesis HCFC-22, yedi tesis HFC-134A, beş tesis R-507A, üç tesis amonyak ve iki tesis de karbondioksit kullandığını bildirmiştir. Klor, su, R-410A ve R-422A'nın her birini soğutucu olarak kullanan bir tesis olduğu görülmüştür. Tesislerin birçoğunun klor sıvılaştırmak için bir soğutucu madde kombinasyonu kullandığı bildirilmiştir [ 57, CAK TÇG 2012 ].

Klor gazının belirli bir aşamadaki sıcaklığı, esas olarak sıkıştırmadan sonraki basınca bağlıdır. 8 bar'dan yüksek bir basınç genellikle suyun soğutulmasını sağlar, ancak artan bir tehlike söz konusudur [ 3, Euro Chlor 2011 ].

Tablo 2.5'te, farklı tipteki klor gazı sıvılaştırma sistemleri ve kullanılan soğutucu akışkanlar arasındaki olası dengeler gösterilmektedir.

**Tablo 2.5: Klor gazının sıvılaştırılmasında ödünleşmeler**

| Sıvılaştırma sistemi                                                          | Soğutucu                         | Güvenlik                | Maliyetler <sup>(1)</sup>       |
|-------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|-------------------------|---------------------------------|
| <b>Yüksek basınç (7–16 bar) ve yüksek sıcaklıklar (~ 40 °C)</b>               | Su                               | Yüksek düzeyde önlemler | Düşük enerji maliyetleri        |
| <b>Orta basınç (2–6 bar) ve orta sıcaklıklar (-10 °C ile -20 °C arasında)</b> | Su, HCFC/HFC veya amonyak        | Orta düzeyde önlemler   | Orta düzeyde enerji maliyetleri |
| <b>Normal basınç (~ 1 bar) ve düşük sıcaklıklar (-40 °C'nin altında)</b>      | Çoğunlukla HCFC/HFC veya amonyak | Önlemler <sup>(2)</sup> | Yüksek enerji maliyetleri       |

<sup>(1)</sup> Küresel olarak, ekipman maliyetleri benzer düzeydedir.

<sup>(2)</sup> Başta karbondioksit olmak üzere diğer gazların çözünürlüğü, düşük sıcaklıklarda artar.

Kaynak: [ 1, Ullmann's 2006 ], [ 3, Euro Chlor 2011 ], [ 17, Hollanda Bakanlığı 1998 ]

Artık gazdaki artık klor hipoklorit, demir(III) klorür veya hidroklorik asit üretmek için kullanılabilir. Değerlendirilemeyen kalıntı klor daha sonra klor absorpsiyon ünitesine yönlendirilir (Bölüm 2.6.12). Bazı durumlarda, karbon tetraklorür ile bir soğurma-geri bırakma prosesi vasıtasıyla geri kazanılır [ 36, Euro Chlor 2010 ]. Bu seçenek, ozon tabakasına zarar veren ve küresel ısınma potansiyeli yüksek olan zehirli bir madde kullanma dezavantajına sahiptir.

## 2.6.9 Taşıma ve depolama

Sıvılaştırılmış klor, ortam sıcaklığında veya düşük sıcaklıklarda depolanır. Basınç, sıvılaştırılmış klorun depolama tankındaki sıcaklıkta sahip olduğu buhar basıncına karşılık gelir. Ortam sıcaklıklarında basınçlı depolama (20 °C'de ~ 7 bar), işletim kolaylığı, görsel dış denetim kolaylığı ve daha düşük enerji ve yatırım maliyetleri gibi avantajlara sahiptir. Sıvı klorun kaynama noktası (-34 °C) civarında gerçekleştirilen düşük basınçlı depolama, daha karmaşık altyapı, özel güvenlik önlemleri ve daha yüksek enerji maliyetleri gerektirir [ 1, Ullmann's 2006 ], [ 40, Euro Chlor 2002 ], [ 41, Euro Chlor 2002 ].

Klor, bir tesiste ve birkaç kilometrelik mesafelerde, gaz veya sıvı olarak boru hatlarıyla taşınabilir. Dökme tanktan gelen sıvı klor, saha prosesleri için ham madde olarak kullanılabilir veya konteynerlere veya kara yolu veya demir yolu tankerlerine yüklenebilir.

### 2.6.10 Buharlaştırma

Sıvı klor genellikle kullanımdan önce buharlaştırılır. En kolay seçenek, saat ve her bir metrekare kap yüzeyi başına yaklaşık 5 kg klorun buharlaştırılabileceği ortam ısısını kullanmaktır. Daha yüksek akış hızları için bir klor buharlaştırıcı kullanılması gerekir [ 56, Euro Chlor 2008 ].

### 2.6.11 Safsızlıkların giderilmesi

#### 2.6.11.1 Genel bakış

Elektroliz hücrelerinden gelen klor gazı, su, azot triklorür ( $\text{NCl}_3$ ), brom ( $\text{Br}_2$ ), kauçuklaştırılmış veya plastik borulardan kaynaklanan halojenli hidrokarbonlar ( $\text{C}_x\text{H}_y\text{X}_z$ ), karbon dioksit ( $\text{CO}_2$ ), oksijen ( $\text{O}_2$ ), azot ( $\text{N}_2$ ) ve hidrojen ( $\text{H}_2$ ) gibi safsızlıklar içerebilir.

Azot triklorür, brom ve halojenli hidrokarbonlar ağırlıklı olarak sıvı klor içinde çözünürken, yoğunlaşamayan gazlar ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ) gaz halinde kalır ve klor sıvılaştırması sırasında konsantrasyonları artar. Klorun kurutulması ve sıvılaştırılmasından sonra sıvı halde eser miktarda sülfürik asit, demir sülfat ve/veya demir klorür de bulunabilir.

Ticari kalitedeki sıvı klor, aşağıdaki özelliklere sahip ağırlıkça en az %99,5 saflığa sahiptir: Su: ağırlıkça  $< \%0,005$ , katı kalıntılar: ağırlıkça  $< \%0,02$ ,  $\text{CO}_2$ : ağırlıkça  $\leq \%0,5$ ,  $\text{N}_2$ : ağırlıkça  $\%0,1-0,2$  ve  $\text{O}_2$ : ağırlıkça  $\%0,1-0,2$  [ 1, Ullmann's 2006 ].

Aşağıdaki alt bölümlerde açıklanan safsızlıklar özellikle önemlidir.

#### 2.6.11.2 Su

Suyun varlığı veya yokluğu, klorun ekipman malzemesi ile reaksiyona girme durumunu önemli ölçüde değiştirir (Bölüm 2.6.2).

#### 2.6.11.3 Hidrojen

Her üç hücre tekniğinde de klor veya hava ile patlayıcı bir karışım oluşturabilen hidrojen üretilir. Işık, sürtünme ve gaz basıncının düşürülmesi, ortam sıcaklığında reaksiyonu başlatmak için yeterli enerji yaratabilir. Saf klorida hidrojenin alt patlama sınırı sıcaklığa ve çok az olarak basınca bağlıdır ve ortam sıcaklıklarında hacimce yaklaşık olarak  $\%4 \text{ H}_2$ 'ye eşittir. Bu nedenle çoğu tesiste, azot veya karbondioksit gibi inert gazlar eklenerek ya da hidrojen reaksiyonla hidroklorik aside dönüştürülerek hidrojen konsantrasyonu hacimce  $\%4$ 'ün altında tutulur (Bölüm 2.6.8) [ 1, Ullmann's 2006 ], [ 10, Kirk-Othmer 2002 ]. Klor içindeki hidrojen konsantrasyonu, patlayıcı bir karışımın olmamasını sağlamak için genellikle sürekli olarak ölçülür [ 3, Euro Chlor 2011 ].

### 2.6.11.4 Azot triklorür

Klor ile ham maddelerden kaynaklanan bazı azot bileşikleri (esasen amonyum ve organik azot bileşikleri) arasında tuzlu suda gerçekleşen yan reaksiyonlar nedeniyle klorun elektrolitik üretimi sırasında azot triklorür ( $\text{NCl}_3$ ) oluşur. Moleküler azot ve nitratlar klor ile reaksiyona girmez. Azotun kaynağı şunlar olabilir [ 201, Piersma 2001 ]:

- Tuz: Kaya tuzu madenciliğinde kullanılan patlayıcılar, topaklanmayı önleyici maddeler (demir siyanür), ulaşım araçlarından kaynaklanan safsızlıklar;
- Su (tuzlu su hazırlama veya doğrudan soğutma için kullanılan): Damıtılmış su veya buhar yoğunlaşma sıvısında amonyak, amonyum (gübrelerden gelen) ve yüzey suyu veya yer altı suyundaki humik asitler;
- Yardımcı malzemeler: Sıvı amonyak kullanılarak saflaştırılan kostik soda; amonyum ile kontamine olmuş sülfürik asit.

Azot triklorür, çok yüksek kararsızlığa sahiptir. Deneysel sonuçlar, ağırlıkça  $> \%3$ 'lük konsantrasyonlarda sıvı klor içinde  $\text{NCl}_3$ 'ün kimyasal ayrışmasının hızlı ve yüksek düzeyde ekzotermik olduğunu göstermektedir [ 35, Euro Chlor 2012 ].

$\text{NCl}_3$ , klordan ( $-34\text{ }^\circ\text{C}$ ) daha yüksek bir kaynama noktasına ( $71\text{ }^\circ\text{C}$ ) sahiptir ve bu nedenle klor gazında bulunan  $\text{NCl}_3$ , bir klor sıvılaştırma işleminde sıvı halde deriştirilir. Besleme tuzlu suyunda  $1\text{ mg/kg}$ 'lik bir  $\text{NH}_3$  konsantrasyonu, tipik olarak sıvı klorda  $37\text{--}56\text{ mg/kg}$ 'lik  $\text{NCl}_3$  konsantrasyonlarına yol açar. Sonraki proseslerde sıvı klorun herhangi bir buharlaştırma işlemi, sıvı halde daha fazla seçici  $\text{NCl}_3$  derişimi nedeniyle potansiyel olarak tehlikelidir [ 35, Euro Chlor 2012 ].

Ham maddelerin uygun bir şekilde seçilmesi ve kontrolü, alkali koşullar altında amonyağın havayla sıyırılması veya amonyağın  $8.5$ 'ten daha yüksek bir pH değerinde klorlanarak monokloramin veya moleküler azota dönüştürülmesiyle  $\text{NCl}_3$  oluşumu azaltılabilir.  $\text{NCl}_3$ 'ü oluştuktan sonra klordan uzaklaştırma yöntemleri arasında, örneğin ultraviyole radyasyon veya aktif karbon kullanılarak yok edilmesinin yanı sıra karbon tetraklorür ile ekstraksiyon yer alır (Bölüm 4.3.5.3) [ 36, Euro Chlor 2010 ].

### 2.6.11.5 Brom

Mevcut brom miktarı, kullanılan tuzun kalitesine bağlıdır. Potasyum hidroksit elde etmek için potasyum klorürün elektrolize edilmesiyle klor elde edilirse brom konsantrasyonu genellikle daha yüksek olur (Bölüm 2.9). Tıpkı su gibi brom da malzemelerin korozyonunu hızlandırabilir.

Ham madde spesifikasyonlarıyla bromür ( $\text{Br}^-$ ) seviyelerinin düşürülmesine ek olarak, bromür, daha sonra kostik bir çözelti içinde soğurulan bromun oksidasyonu ve sıyırılması yoluyla tuzlu sudan uzaklaştırılabilir. Başka bir teknik ise, ağır ucu brom ile zenginleştirmek için sıvılaştırılmış klorun damıtılmasıdır; bu daha sonra satış için ekstrakte edilebilir veya karışım imha edilebilir [ 42, Euro Chlor 2010 ].

## 2.6.12 Klor soğurma ünitesi

### 2.6.12.1 Amaç

Her klor-alkali tesisi,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  ve üretilen orijinal klorun  $\%1\text{--}8$ 'inden oluşan atık gazlar üretir. Bu atık gazların kalitesi genellikle ana klor kullanımları için yetersiz olsa da, içindeki klorun hala belirli bir piyasa değeri vardır ve genellikle ağartıcı (sodyum hipoklorit), hidroklorik asit, demir triklorür, klorlu hidrokarbonlar veya kükürt monoklorür sentezi için kullanılır. En yaygın olanı, bir klor soğurma ünitesinde ağartıcı üretimidir. Artık klorun kullanımından bağımsız olarak klorun

kostik çözültisi içine soğurulması genellikle atık gazın atmosfere salınmasından önceki son adımdır (Şekil 2.18) [ 17, Hollanda Bakanlığı 1998 ].



Kaynak: [ 147, Arkema 2011 ]

**Şekil 2.18: Bir klor soğurma ünitesinin görünümü**

Tipik bir klor soğurma sisteminin iki amacı vardır:

- Sıvılaştırmadan, atık tuzlu su veya klor kondensatının klorsuzlaştırılmasında üflenen havadan veya ıslak ve kuru bakım başlıklarından kaynaklanan artık gaz gibi akışlardaki klor gazını sürekli olarak soğurmak. Tesis üretiminin %5'ine kadar ancak normalde %1'inden azı bu şekilde soğurulur.
- Acil bir durumda, düzeltici önlemlerin alınmasını veya tesisin güvenli bir şekilde kapatılmasını sağlamak için yeterli bir süre boyunca tam hücre odası üretimini soğurmak. Daha fazla güvenilirlik ve güç kesintisi koşullarında çalışmanın devam etmesi için yedek güç kaynaklarına sahip yer çekimi beslemeli tanklar veya pompalar kullanılabilir.

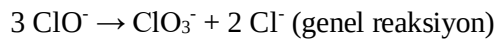
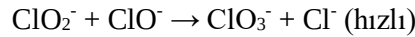
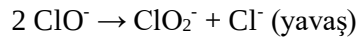
Yukarıda belirtilen amaçlar, yedeklilikle yüksek düzeyde kullanılabilirlik sağlamak için genellikle seri veya paralel olarak yerleştirilmiş birkaç soğurma ünitesinden oluşan bir veya birkaç sistem kullanılarak gerçekleştirilebilir. Bazı ek donanımlar genellikle yedek olarak kurulur. Klor soğurma ünitesinde genellikle dolgu kuleler ve/veya ejektör sistemleri kullanılır (Bölüm 4.3.5.1) [ 3, Euro Chlor 2011 ].

### 2.6.12.2 Kimyasal reaksiyonlar

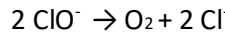
Klorla kontamine olmuş veya olma ihtimali olan tüm atık gazlar, genellikle kostik soda içeren ıslak bir yıkayıcıdan atmosfere geçer. Bu, sodyum hipoklorit oluşumuna yol açar:



İki temel yan reaksiyon, yıkayıcıda hipokloritin ayrışmasına yol açabilir. İlk reaksiyon, arada kloritin olduğu orantısızlaşmayla klorat ve klorürün meydana gelmesidir [ 190, Czarnetzki ve Janssen 1992 ], [ 192, Euro Chlor 2011 ], [ 195, Bolyard ve diğ. 1992 ]:



İkinci reaksiyon orantısızlaşmayla oksijen ve klorür oluşumudur [ 192, Euro Chlor 2011 ]:

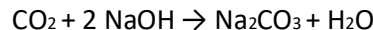
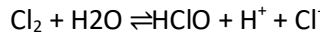


Üç reaksiyonun tümü, yıkama reaksiyonu ve iki orantısızlaşma reaksiyonu, önemli ölçüde ısı üretir. Ayrıca düşük pH değerleri, metal iyonlarının varlığı ve daha yüksek sıcaklıklar hipokloritin ayrışma reaksiyonlarını hızlandırır. Dolayısıyla ayrışma reaksiyonları kendi kendine hızlanan reaksiyonlardır [ 192, Euro Chlor 2011 ].

Tüm kostik soda tüketildikten sonra klorun soğurma ünitesine beslenmesine devam edilirse, çözelti doyana kadar klor çözünür ve daha sonra atmosfere salınır. Ayrıca, klorun orantısızlaşması ve diğer yan reaksiyonlar, daha düşük pH değerlerine yol açar; bu da daha düşük klor doygunluk konsantrasyonlarına ve dolayısıyla klor emisyonlarının artmasına neden olur [ 192, Euro Chlor 2011 ]:

Ancak, soğurma ünitesine daha fazla klor beslense bile pH 4,7 değerinin altına düşmez [ 192, Euro Chlor 2011 ].

Proseste dikkat edilmesi gereken başka bir husus, yıkama çözeltisinde, ekipmanların tıkanmasına yol açabilecek sınırlı çözünürlüğe sahip tuzların oluşumudur. Bu, temizleme ve ayrıştırma reaksiyonları sırasında oluşan sodyum klorürün yanı sıra karbon dioksit safsızlıklarından kaynaklanan sodyum karbonatla ilgilidir [ 192, Euro Chlor 2011 ]:



Yıkama çözeltisinde sodyum karbonatın çözünürlüğü düşüktür. pH değerinin düşürülmesi, sodyum karbonatın, yıkama çözeltisinde çözünürlüğü çok düşük olan sodyum hidrojen karbonata kademeli olarak dönüştürülmesine yol açar. Dolayısıyla, klorda karbondioksitin bulunduğu veya kostik sodanın atmosferle temas ettiği ve özellikle de kostiğin tükenip pH değerinin 12'nin altına düştüğü durumlarda katı tuzlar ayrışabilir [ 192, Euro Chlor 2011 ].

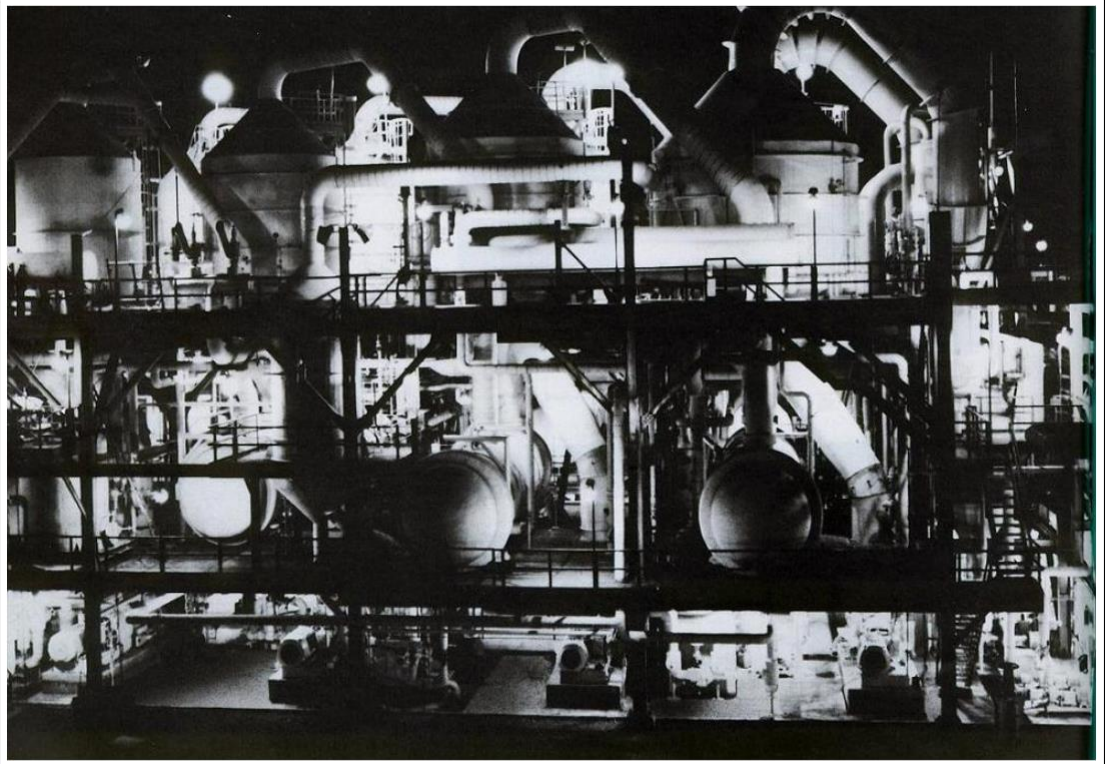
### 2.6.12.3 Üretilen ağartıcının kullanımı ve arıtılması

Klor soğurma ünitesi tarafından üretilen ağartıcı (sodyum hipoklorit çözeltisi) genellikle satılamayacak kadar düşük aktif klor konsantrasyonlarına sahiptir, ancak ticari hipoklorit üretim ünitesini beslemek için kullanılabilir. Bazı durumlarda, bu seyreltilmiş ağartıcı doğrudan sahada kullanılabilir (örneğin soğutma suyunun arıtılması için, Bölüm 4.3.6.3.7) veya tuzlu su sistemine geri döndürülebilir (Bölüm 4.3.6.3.6). Bu mümkün değilse, ağartıcı imha edilmelidir. Bu, sülfite gibi maddeler kullanılarak klorüre kimyasal indirgeme, katalizörlü veya katalizörsüz oksijen ve klorüre ısı ayrıştırma, artan sıcaklıklarda klorat ve klorüre ısı ayrıştırma ve klorun açığa çıktığı ve geri kazanıldığı asidik ayrışma ile sağlanabilir (Bölüm 4.3.6.3) [ 3, Euro Chlor 2011 ], [ 192, Euro Chlor 2011 ].



## 2.7 Kostik işleme, depolama ve taşıma

Şekil 2.19’da, kostik işleme ve depolama sisteminin bir örneği gösterilmektedir.



Kaynak: [ 44, OxyChem 1992 ]

**Şekil 2.19: Kostik üretim ve depolamasının görünümü**

Üç teknikten elde edilen kostik soda çözeltisi, içerik ve konsantrasyon farkları nedeniyle ufak farklar gösteren yollarda işleme tabi tutulur (Şekil 2.1).

Cıva hücresi tekniğinde, doğrudan ayrıştırıcılardan ağırlıkça %50 kostik soda elde edilir. Kostik soda normalde bir soğutucudan, sonra bir cıva giderme sisteminden ve ardından ara ve son depolama bölümlerine pompalanır. Bazı durumlarda kostik, filtrelemeden önce ısıtılır. Kostik sodadan cıvanın giderilmesi için en yaygın olarak uygulanan yöntem, karbon ön kaplamalı bir plaka (veya yaprak) filtredir. Normal çalışma koşulları altında, cıva hücresindeki kostik soda (%100 NaOH olarak) 20-100 ppmw sodyum klorür ve 40-60 µg Hg/kg NaOH içerir [ 17, Hollanda Bakanlığı 1998 ], [ 45, Euro Chlor 1997 ].

Diyafram ve membran hücresi tekniklerinde, kostik soda genellikle depolamadan önce buharlaştırılarak ağırlıkça %50'ye kadar deriştirilir. Buharlaştırıcı enerji kaynağı olarak buhar kullanılır.

Diyafram hücresi tekniğinde bu, üç veya dört etkili buharlaştırıcılarla sağlanır. Etki sayısının artırılması, enerji tüketimini ve işletme maliyetlerini azaltır, ancak yatırım maliyetlerini artırır. Diyafram hücresi sıvısında tuzun bulunması, buharlaştırıcıda, daha sonra genellikle tuzlu su hazırlama için yeniden kullanılacak ayrılmış tuzu çıkarmak için kazıyıcı bıçaklar veya başka cihazların yer almasını gerektirir (Bölüm 2.3.1). Hücre sıvısında bulunan sodyum sülfat (ağırlıkça %0,12-0,65) ayrıca buharlaşmanın sonraki aşamalarında kristalleşir ve geri kazanılan tuzun ana kısmının kontamine olmasını önlemek için izole edilebilir. Diyafram hücrelerinden elde edilen sodyum hidroksit içinde kalan sodyum klorür seviyesi ağırlıkça yaklaşık %1, sodyum klorat seviyesi ise ağırlıkça yaklaşık %0,1'dir. Bu nedenle, rayon üretimi gibi belirli son uygulamalar



için uygun değildir. Diyafram hücrelerinden elde edilen kostik sodadaki tuz ve sodyum klorat konsantrasyonları, pazarlanabilirliği artırmak için susuz sıvı amonyak ile ekstraksiyon yoluyla azaltılabilir, ancak maliyeti yüksektir [ 1, Ullmann's 2006 ], [ 17, Hollanda Bakanlığı 1998 ].

Membran hücresi tekniğinde, kostik soda normalde ya plaka ya da gövde borulu buharlaştırıcılar kullanılarak iki ya da üç aşamada derişik hale getirilir. Aşama sayısı, tesis boyutu ve buhar maliyeti gibi faktörlere bağlıdır. Membran hücrelerinden elde edilen kostik soda yüksek kalitededir, ancak üretilen kostik sodanın (genellikle ağırlıkça yaklaşık % 32 NaOH) bir ürün olarak satılabilmesi için ağırlıkça %50 NaOH seviyesine deriştirilmesi gerekir. Membran hücresindeki kostik sodanın NaCl içeriği 20 ila 100 ppmw (%100 NaOH içinde) arasındadır, ancak ortalama olarak cıva hücresindeki kostikten biraz daha yüksektir [ 1, Ullmann's 2006 ], [ 3, Euro Chlor 2011 ], [ 17, Hollanda Bakanlığı 1998 ].

Bazı tesislerde, kostik soda, çok etkili buharlaştırıcılar kullanılarak ağırlıkça %73'lük bir çözelti ve su içeriği <%0,5–1,5 olan katı kostik granül veya pullar halinde deriştirilir.

Bazı klor-alkali üretim tesislerinde, enerji maliyetlerini en aza indirmek için cıva ve membran hücrelerinden kostik üretim prosesleri birleştirilir (Şekil 2.8).

Oldukça reaktif ve aşındırıcı özelliklerinden dolayı kostik soda, kapları ve taşıma ekipmanlarını aşındırabilir. Yapı malzemeleri, taşınan ve depolanan kostik sodaya uygun olmalıdır.

Kostik çözeltiler, sıcaklıkların donma noktasının altına düşebileceği yerlerde buhar veya elektrikli ısıtma kullanılmasını gerektirir. Konsantrasyona bağlı olarak donma noktası 0 °C'den yüksek olabilir; örneğin ağırlıkça %32 NaOH için 5 °C ve ağırlıkça %50 NaOH için 12 °C'dir. Donmuş boru hatları, tıkanıklıkları açmaya yönelik girişimlerde bulunulduğunda hem güvenlik riskleri hem de çevresel riskler arz eder [ 3, Euro Chlor 2011 ].

Ürünün demirle kontamine olmasını en aza indirmek veya tankın gerilmeli korozyon çatlamasını önlemek için depolama tankları astarlanabilir. Kostik sodanın taşmasını veya dökülmesini önlemek için tanklar genellikle belirli işlemlere tabi tutulur. Bu işlemler arasında sınırlama ve azaltma yer alır.

Çözünmüş hidrojen gazı, depolama tanklarında sıvının üzerindeki buhar boşluğuna salınabilir. Tanklar normalde en yüksek noktadan havalandırılır. Patlayıcı bir hidrojen ve hava karışımının test edilmesi normalde alandaki herhangi bir bakım faaliyetinden önce gerçekleştirilir.

## 2.8 Hidrojen işleme, depolama ve taşıma

Hücreleri terk eden hidrojen yüksek derişime sahiptir (hacimce >% 99.9) ve su buharını, sodyum hidroksiti ve tuzu uzaklaştırmak için normalde soğutulur (Şekil 2.1). Yoğunlaştırılmış tuzlu su ve sodyum hidroksit çözeltisi, tuzlu su tamamlama sıvısı olarak kostik üretmek için geri dönüştürölür veya diğler atık su akışları ile arıtılır [ 3, Euro Chlor 2011 ].

Membran veya diyafram hücresi tekniğinde, soğutma genellikle bir veya daha fazla sayıda büyük ısı eşanjörü tarafından gerçekleştirilir. Cıva hücresi tekniğinde, elektrolizörde birincil soğutma gerçekleştirilir ve cıva buharının ana cıva devresinde yoğunlaşmasına izin verilir. Daha fazla soğutma ve cıva giderme işlemi, çeşitli teknikler kullanılarak daha sonraki bir aşamada gerçekleştir (Bölüm 3.5.6.3.4) [ 1, Ullmann's 2006 ], [ 87, Euro Chlor 2006 ].

Hidrojenin bazı kullanımları, oksijenin bir platin katalizör üzerinde hidrojenin bir kısmı ile reaksiyona sokulmasıyla eser miktarda oksijenin ek olarak giderilmesini gerektirir [ 10, Kirk-Othmer 2002 ].

Hidrojen, güçlendirici fanlar kullanılarak kullanıcılara dağıtılabılır veya genellikle birkaç kompresör ve bir gaz tutucudan (dalgalanma odası) oluşan ana sıkıştırma tesisine beslenebilir. Hidrojen gazı tutucu, birincil aşamadan çıkan gaz basıncındaki dalgalanmaları en aza indirmek için sisteme dahil edilir. Hidrojen ürünü gaz akışı, hava girişini önlemek için her zaman basınçlı tutulur. Hidrojen sıkıştırma tesisi alanına alınan tüm elektrikli ekipmanlar 'kendinden emniyetli' (yani kıvılcım çıkarmaz) veya patlamaya dayanıklı (yani yerel küçük patlamalar ekipmanın içinde sınırlanır) olmalıdır. Yüksek basıncı atmosfere tahliye etmek için sistem içinde normalde bir tahliye vanası bulunur. Hidrojen normalde oksijen içeriğı için izlenir ve kritik durumlarda sıkıştırma otomatik olarak kapanır [ 3, Euro Chlor 2011 ], [ 45, Euro Chlor 1997 ].

Distribütörlere satılan hidrojen genellikle 100 bar'dan daha yüksek basınçlarda sıkıştırılır ve bir boru hattı ağına enjekte edilir. Aksi takdirde hidrojen, özel tankerlerde veya çelik şişelerde 300 bar'a kadar basınçlarda taşınır. Bu yüksek basınçlar için gaz daha fazla kurutulur ve eser miktarda oksijen genellikle uzaklaştırılır [ 30, Euro Chlor 2010 ].

Ortak üretilen hidrojenin ana kullanımları, buhar (ve bir miktar elektrik) üretmek için yanma ve amonyak, hidrojen peroksit, hidroklorik asit ve metanol üretimi gibi kimyasal reaksiyonlardır [ 16, Agência Portuguesa do Ambiente 2010 ], [ 30, Euro Chlor 2010 ].

## 2.9 Kostik potas üretimi

Potasyum klorür, potasyum hidroksit üretiminde ham madde olarak kullanılır. Çoğunlukla silvinit olarak doğal şekilde oluşur ve çözeltide kristalleştirme, yüzdürme veya elektrostatik ayırma yoluyla saflaştırılabilir [ 43, Spolchemie 2010 ]. Klor-alkali elektrolizinde kullanılan tipik potasyum klorür bileşimleri Tablo 2.6'da gösterilmiştir.

**Tablo 2.6: Klor-alkali elektrolizinde kullanılan tipik potasyum klorür bileşimleri**

| Bileşen                       | Kullanılan tuz |               |
|-------------------------------|----------------|---------------|
|                               | Spolchemie     | K&S Kali GmbH |
| KCl                           | %98,5–99,5     | %99,1         |
| Na+                           | %0,2–0,6       | %0,3          |
| H <sub>2</sub> O              | < %0,2         | %0,1          |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | < %0,1         | %0,03         |
| Br-                           | %0,04–0,1      | %0,2          |
| Ca <sup>2+</sup>              | BV             | %0,006        |
| Mg <sup>2+</sup>              | BV             | %0,006        |

Not: BV = bilgi verilmedi.  
Kaynak: [ 43, Spolchemie 2010 ], [ 292, K+S Kali GmbH 2012 ]

Kostik potas üretmek için potasyum klorür tuzlu suyun elektrolizi, çok daha yaygın olarak kullanılan sodyum klorür tuzlu suyun elektrolizinden bazı açılardan farklıdır. Örneğin, ham KCl tuzunun bromür içeriği ~ %0,2 iken bu oran NaCl'de sadece ~ %0,002'dir (Tablo 2.6). Üretilen klor gazında ortaya çıkan daha yüksek brom konsantrasyonu, daha yüksek korozyon hızları gibi zorluklara ve ayrıca klor saflaştırma işlemi için daha karmaşık ekipmanlar ve daha fazla enerji kullanma zorunluluğuna neden olur (Bölüm 2.6.6 ve 2.6.11.5) [ 42, Euro Chlor 2010 ].

Diğer bir fark, KCl'ye dayalı cıva hücresi tekniğinin, tuzlu sudaki vanadyum ve molibden gibi eser miktarlardaki metaller ve ayrıca amalgamdaki sodyuma karşı çok daha duyarlı olmasıdır; her iki katalizör tipi de potansiyel olarak hücrede artan hidrojen çıkışlarına neden olur (Bölüm 2.2.1). Dolayısıyla, daha sıkı ham madde spesifikasyonları belirlenerek ve/veya iki aşamalı filtreleme ile birlikte bakım ve temizlik için hücrelerin daha sık açılmasıyla sağlanabilecek daha yüksek tuzlu su saflığı gereklidir. Tuzlu suda bulunan NaCl, elektroliz ve amalgam ayrışması sırasında NaOH'ye dönüştürülür ve KOH'ye aktarılır [ 1, Ullmann's 2006 ], [ 42, Euro Chlor 2010 ].

Membran hücreli tesislerde, KOH üniteleri artık NaOH üniteleriyle aynı membranı kullanır; yakın zamana kadar farklı elektrokimyasal özelliklere sahip membranlar kullanılıyordu. Membran hücrelerinden elde edilen KOH içindeki klorür ve kloratların konsantrasyonu (tipik olarak ~ 20 mg KCl/kg ağırlıkça %50 KOH), cıva hücrelerinden elde edilen KOH (< 3 mg KCl/kg ağırlıkça %50 KOH) ile karşılaştırıldığında daha yüksektir [ 42, Euro Chlor 2010 ].

Tablo 2.7'de, farklı tedarikçilerin kostik potas özellikleri gösterilmektedir.

Tablo 2.7: Farklı tedarikçilerden alınan kostik potasın özellikleri

| Tedarikçi                 | Derişim   |       |                   |        | Hücre tekniğı           |
|---------------------------|-----------|-------|-------------------|--------|-------------------------|
|                           | KOH       | KCl   | KClO <sub>3</sub> | Hg     |                         |
|                           | ağ. %     | mg/kg | mg/kg             | mg/kg  |                         |
| Evonik Industries         | 44,7-45,3 | ≤ 6   | BV                | < 0,10 | Cıva hücresi tekniğı    |
|                           | 49,7-50,3 | ≤ 6   | BV                | < 0,10 |                         |
| Kanto Chemical            | ≥ 86,0    | ≤ 42  | BV                | U      | Membran hücresi tekniğı |
| Oxychem                   | 45,0-46,0 | ≤ 50  | ≤ 30              | U      |                         |
|                           | 50,0-51,0 | ≤ 50  | ≤ 30              | U      |                         |
| Taixing Xiangyun Chemical | 48,0      | ≤ 41  | BV                | U      |                         |

Not: U = uygulanamaz; BV = bilgi verilmedi.

Kaynak: [ 288, Evonik 2011 ], [ 289, OxyChem 2008 ], [ 290, Taixing Xiangyun Chemical 2011 ], [ 291, Kanto Chemical 2011 ]

Klorürün membrandan geçişi, elektrik potansiyeline karşı konsantrasyon farkı sayesinde olur ve akım yoğunluğundan bağımsızdır. Ancak, artan akım yoğunlukları ile kostik üretim hızı da artar. Bu nedenle, artan akım yoğunlukları ile kostikteki klorür derişimi azalır. 6 kA/m<sup>2</sup>'lik bir akım yoğunluğunda, kostik soda ve kostik potas içindeki klorür konsantrasyonu benzer iken, 1.5 kA/m<sup>2</sup>'lik bir akım yoğunluğunda, kostik sodadaki klorür konsantrasyonu, kostik potastakinden oldukça yüksektir [ 42, Euro Chlor 2010 ].

Hem NaOH hem de KOH üreten tesislerde, elektrolitik hücreler aynı hücre odasında olsa bile tuzlu su devresi tamamen ayrı tutulur. Hücrelerin veya hücre gruplarının bir üretimden diğerine geçişi mümkündür, ancak zaman alıcı bir temizleme işlemi gerektirdiğinden ve kostik çözeltisi yeniden çalıştırmanın ardından birkaç saat boyunca normal kalite şartlarını karşılamadığından bundan genellikle kaçınılır. [ 42, Euro Chlor 2010 ].



### 3 MEVCUT EMİSYON VE TÜKETİM SEVİYELERİ

#### 3.1 Giriş

Bu bölümde, üç hücre tekniği (cıva, diyafram, membran) için nicel tüketim ve emisyon seviyeleri verilmiştir. Ayrıca, kirlenmiş sahalar hakkında bazı bilgiler sunulmaktadır.

Bu bölümde bildirilen rakamlar çoğunlukla, büyük ölçüde Euro Chlor tarafından koordine edilen, TÇG tarafından 2010'un ilk çeyreğinde ve 2012'nin ikinci çeyreğinde gerçekleştirilen tesis düzeyindeki iki ankete dayanmaktadır. İlk anket sektör hakkında genel bilgi sağlamayı amaçlarken, ikincisi ilk ankette sağlanan verilerin doğrulanması ve düzeltilmesi ve ayrıca daha spesifik ek veriler toplanması amaçlanmıştır. TÇG ve özellikle EIPPCB, verilerin iyi kalitede olduğundan emin olmak için gönderilen anketleri hakemli bir şekilde gözden geçirmiş ve daha fazla açıklama talep etmek için birçok kez tesislerle iletişime geçmiştir. Anketlerden elde edilen bilgiler daha sonra derlenmiş ve analiz edilmiştir.

2010 yılında 66 klor-alkali tesisi birinci ankete, 2012 yılında ise 43 tesis ikinci ankete katılmıştır. Sadece ilk ankete 25 tesis, sadece ikinci ankete 2 tesis ve her ikisine de 41 tesis katılmıştır. Ankete, erimiş tuzdan veya hidroklorik asitten klor üreten dört tesis dahil edilmemiştir, çünkü bunlar bu belgenin kapsamı dışındadır. İlk ankete, kurulu klor üretim kapasitesinin %96'sını temsil eden, o sırada faaliyette olan klor-alkali tesislerinin %86'sı katılmıştır. İkinci anket için kapsama oranı klor-alkali tesislerinin sayısı açısından %58 ve kapasite açısından %59'dur. İlk ankette, tesislerin yaklaşık %60'ı referans yılı 2008 olarak ve yaklaşık %40'ı referans yılı 2009 olarak veri bildirirken, ikinci ankette tesislerin %19'u 2008, %19'u 2009, %16'sı 2010 ve %47'si referans yılı olarak 2011 için veri bildirmiştir [ 57, CAK TÇG 2012 ].

Bir önceki paragrafta açıklanan sürecin aksine, enerji tüketimi verileri gizli olmaları nedeniyle CEFIC'nin istatistik departmanına sunulmuştur. Toplu rakamlar daha sonra Euro Chlor'a iletilmiş ve ardından TÇG'ye verilmiştir [ 58, Euro Chlor 2010 ].

Diğer rakamlar orijinal MET-Ref'den [ 75, COM 2001 ] ve belirtildiği gibi literatürden alınmıştır.

Aksi belirtilmedikçe, bu bölümde gösterilen tüketim ve emisyon verileri normal çalışma koşulları için geçerlidir. Ayrıca, gazlardaki konsantrasyonlar, su içeriği düşüldükten sonra ancak oksijen içeriği düzeltilmeden 273,15 K sıcaklık ve 101,3 kPa basınç şeklindeki standart koşullar için geçerlidir.

Anketlerde bazı tesisler emisyon ve tüketim değerlerini minimum ve maksimum değerlerle aralıklar halinde bildirirken, diğerleri yıllık ortalama değerler vermiştir. Bazı tesisler her ikisini de bildirmiştir. Aralıklar ve ortalamalar istatistiksel olarak birbirinden bağımsız olarak ele alınmıştır. Bu bölümdeki tablolarda tipik olarak istatistiksel minimum, medyan ve maksimum değerlerin yanı sıra yukarıda belirtilen aralıkların (minimum/maksimum) yüzdelik dilimleri ve yıllık ortalamaları gösterilmektedir (Tablo 3.1).

**Tablo 3.1:** Emisyon ve tüketim verilerinin bu bölümdeki tablolarda genel olarak nasıl gösterildiğini açıklayan örnek tablo

| Bildirilen değer | Açıklama                           |                                                    |                                        |                                                    |                                     |
|------------------|------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------------------|-------------------------------------|
|                  | Min.                               | 25. yüzdelik dilim                                 | Medyan                                 | 75. yüzdelik dilim                                 | Maks.                               |
| <b>Min.</b>      | Bildirilen en düşük minimum değer  | Bildirilen minimum değerlerin 25. yüzdelik dilimi  | Bildirilen minimum değerlerin medyanı  | Bildirilen minimum değerlerin 75. yüzdelik dilimi  | Bildirilen en yüksek minimum değer  |
| <b>Maks.</b>     | Bildirilen en düşük maksimum değer | Bildirilen maksimum değerlerin 25. yüzdelik dilimi | Bildirilen maksimum değerlerin medyanı | Bildirilen maksimum değerlerin 75. yüzdelik dilimi | Bildirilen en yüksek maksimum değer |
| <b>Ortalama</b>  | Bildirilen en düşük ortalama değer | Bildirilen ortalama değerlerin 25. yüzdelik dilimi | Bildirilen ortalama değerlerin medyanı | Bildirilen ortalama değerlerin 75. yüzdelik dilimi | Bildirilen en yüksek ortalama değer |



### 3.2 Tüm hücre tesislerinin emisyon ve tüketim seviyelerine genel bakış

Klor-alkali sanayiinin emisyon ve tüketim seviyeleri, büyük ölçüde kullanılan hücre teknolojisine özeldir, ancak aynı zamanda ürünlerin özelliklerine (örneğin O<sub>2</sub> veya CO<sub>2</sub> içeriği), tuz girdisinin saflığına ve tesisin coğrafi konumuna da bağlıdır. Girdiler temelde ham madde olarak tuz ve su, tuzlu su girdisindeki veya klor/kostik soda çıktısındaki safsızlıkları gidermek için kullanılan asitler ve kimyasal çökticiler ve ayrıca üretilen klor gazını sıvılaştırmak ve saflaştırmak için kullanılan soğutuculardır (CFC'ler, HCFC'ler, HFC'ler, amonyak, vb.). Klor-alkali prosesi büyük miktarlarda elektrik gerektirir ve dolayısıyla elektrik enerjisi önemli bir girdidir.

Her üç elektrolitik proseste de ortak olan ana kirletici çıktılar, klor ve soğutucu akışkanların havaya salınan emisyonları, gürültü emisyonları, suya salınan serbest klor, klorat, bromat, klorür, sülfat, ağır metaller, sülfid, organik bileşikler ve halojenli organik bileşik emisyonları ve ayrıca klor kurutma işleminde kullanılan asitler ve tuzlu su arıtmasından kaynaklanan çamurlardır. Cıva hücresi tekniğinde çevresel etki açısından en önemli kirletici cıvadır. Proses özellikleri nedeniyle prosesten havaya, suya, atıklara ve ürünlere cıva salınabilir. Diyafram hücresi ve membran hücresi teknikleri, asbestli diyaframların kullanıldığı durumlarda asbest atıkları gibi kullanılmış malzeme oluşumu ile daha fazla ilgilidir.

Tablo 3.2'de, bir tuzlu su devridaim prosesi kullanılan üç hücre tekniğinin ana emisyon ve tüketim seviyelerine genel bir bakış sunulmaktadır. Bu tabloda, Bölüm 3'ün bir özeti yer almaktadır.

**Tablo 3.2: AB-27 ve EFTA ülkelerinde 2008-2011 yılları arasında bir tuzlu su devridaim sistemi kullanılan klor-alkali tesislerinde ana emisyon ve tüketim seviyelerine genel bakış**

|                                                                                | Cıva               | Diyafram                                                 | Membran            | Açıklamalar                                                                                                                                                |
|--------------------------------------------------------------------------------|--------------------|----------------------------------------------------------|--------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Tüketim, üretilen her bir ton klor başına</b>                               |                    |                                                          |                    |                                                                                                                                                            |
| <b>Tuz (NaCl)</b>                                                              |                    | 1.610–2.340 kg                                           |                    | Safsızlıklara ve ek kaynaklara bağlıdır; stokiometrik (tam oranlı) tüketim: 1.650 kg; tek geçişli tuzlu su prosesi kullanan tesisler için 3.100–3.800 kg/t |
| <b>Tuz (KCl)</b>                                                               |                    | 2.070–2.200 kg                                           |                    | Safsızlıklara ve ek kaynaklara bağlıdır; stokiometrik (tam oranlı) tüketim: 2.100 kg                                                                       |
| <b>Su</b>                                                                      |                    | 0–2,7 m <sup>3</sup>                                     |                    | Proses atık suyunun oluşumunu ifade eder; tek geçişli tuzlu su prosesi kullanan tesisler için ~ 10 m <sup>3</sup> /t                                       |
| <b>Kostik deriştirme için buhar</b>                                            | U                  | 2,7-5,3 t                                                | 0,5–1,7 t          | Ağırlıkça %50 kostik için                                                                                                                                  |
| <b>Elektroliz için elektrik</b>                                                | 3.000–4.400 AC kWh | 2.600–3.100 AC kWh                                       | 2.300–3.000 AC kWh | Akım yoğunluğuna bağlıdır; klor sıvılaştırma/buharlaştırma ve yardımcı prosesler hariç                                                                     |
| <b>Asbest</b>                                                                  | U                  | 0,1-0,3 kg                                               | U                  | Sadece asbestli diyaframlar kullanılıyorsa                                                                                                                 |
| <b>Üretilen her bir ton klor için havaya salınan emisyonlar</b>                |                    |                                                          |                    |                                                                                                                                                            |
| <b>Hidrojen</b>                                                                |                    | < 0,3–14 kg                                              |                    | Ortak üretilen hidrojenin < %1 ila > %50'si salınır                                                                                                        |
| <b>Klor</b>                                                                    |                    | 0,010–15 gr                                              |                    | Kanalize emisyonları ifade eder                                                                                                                            |
| <b>Cıva</b>                                                                    | 0,11–1,78 gr       | U                                                        | U                  | 2010 yılında ton yıllık klor kapasitesi başına emisyonları ifade eder                                                                                      |
| <b>Üretilen her bir ton klor başına suya salınan emisyonlar</b>                |                    |                                                          |                    |                                                                                                                                                            |
| <b>Serbest klor</b>                                                            |                    | 0,001 0–3,8 gr                                           |                    | –                                                                                                                                                          |
| <b>Klorat</b>                                                                  |                    | 0,92–3.500 g                                             |                    | –                                                                                                                                                          |
| <b>Bromat</b>                                                                  |                    | 0,05-0,3 g                                               |                    | Tuzun (bromür) saflığına bağlıdır                                                                                                                          |
| <b>Klorür</b>                                                                  |                    | 0,63–1.060 kg                                            |                    | tek geçişli tuzlu su prosesi kullanan tesisler için ~ 1 000 kg/t                                                                                           |
| <b>Sülfat</b>                                                                  |                    | 0,065–7,4 kg                                             |                    | Tuzun saflığına bağlı                                                                                                                                      |
| <b>Organik bileşikler</b>                                                      |                    | 2,5–34 g                                                 |                    | TOC olarak ölçülür; tuz, su ve yardımcı maddelerin saflığına bağlıdır                                                                                      |
| <b>Halojenli organik bileşikler</b>                                            |                    | 0,2–1,1 g                                                |                    | AOX olarak ölçülür; tuz, su ve yardımcı maddelerin saflığına bağlıdır                                                                                      |
| <b>Metaller</b>                                                                |                    | Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn vb.                           |                    | Tuzun saflığına bağlı                                                                                                                                      |
| <b>Cıva</b>                                                                    | 0,00–1,65 g        | U                                                        | U                  | 2010 yılında ton yıllık klor kapasitesi başına emisyonları ifade eder                                                                                      |
| <b>Üretilen her bir ton klor başına atık oluşumu</b>                           |                    |                                                          |                    |                                                                                                                                                            |
| <b>Tuzlu su filtreleme çamurları</b>                                           |                    | 0,020–1,1 kg (NaCl vakum tuzu) 15–45 kg (NaCl kaya tuzu) |                    | Tuzun saflığına bağlı                                                                                                                                      |
| <b>Tuzlu su yumuşatma çamurları</b>                                            | U                  | U                                                        | 0,080–1,0 kg       | –                                                                                                                                                          |
| <b>Cıva</b>                                                                    | 0–98 g             | U                                                        | U                  | 2010 yılında ton yıllık klor kapasitesi başına atık oluşumunu ifade eder                                                                                   |
| <b>Asbest</b>                                                                  | U                  | 64–160 g                                                 | U                  | Ton yıllık klor kapasitesi başına atık oluşumunu ifade eder; sadece asbestli diyaframlar kullanılıyorsa                                                    |
| Not: U = uygulanamaz.                                                          |                    |                                                          |                    |                                                                                                                                                            |
| Kaynak: [ 55, Euro Chlor 2014 ], [ 57, CAK TÇG 2012 ], [ 58, Euro Chlor 2010 ] |                    |                                                          |                    |                                                                                                                                                            |

### 3.3 Tüm hücre tesislerinin tüketim seviyeleri

#### 3.3.1 Sodyum klorür/potasyum klorür

Elektroliz için tuzlu su üretmek amacıyla farklı tuz türleri kullanılır (Bölüm 2.5.1). Stokiyometrik (tam oranlı) tuz tüketimi, NaCl'nin elektrolizi için üretilen klor için 1,65 ton ve KCl'nin elektrolizi için üretilen klor için 2,10 tondur. Gerçekte, tuzlu sudaki safsızlık seviyelerini kontrol etmek için uygulanan tuzlu su tahliye işlemiyle prosesi kısmen terk ettiği için genellikle daha fazla tuz tüketilir. Ancak, bazı durumlarda tuzlu su sistemine HCl ve NaOH/KOH eklenmesi (Şekil 2.1) veya diğer üretim birimlerinden gelen atık suyun geri dönüştürülmesi (Bölüm 4.3.2.1.3) nedeniyle tuz tüketimi düşük stokiyometrik olabilir. Tuzlu su devridaimi olan tesisler için bildirilen tüketim seviyeleri Tablo 3.3'te özetlenmiştir.

**Tablo 3.3: 2008-2011 yılları arasında AB-27 ve EFTA ülkelerindeki tuzlu su devridaimli klor-alkali tesislerinde tuz tüketimi**

| Üretilen her bir ton klor başına kg cinsinden tuz tüketimi <sup>(1)</sup> |         |                    |                    |        |                    |                    |          |
|---------------------------------------------------------------------------|---------|--------------------|--------------------|--------|--------------------|--------------------|----------|
| Tuz                                                                       | Minimum | 10. yüzdilik dilim | 25. yüzdilik dilim | Medyan | 75. yüzdilik dilim | 90. yüzdilik dilim | Maksimum |
| NaCl <sup>(2)</sup>                                                       | 1.608   | 1.651              | 1.674              | 1.700  | 1.787              | 1.936              | 2.339    |
| KCl <sup>(3)</sup>                                                        | 2.066   | VY                 | 2.100              | 2.110  | 2.124              | VY                 | 2.200    |

(1) Yıllık ortalama değerler.  
 (2) 58 tesisten 62 veri. Bu tesislerden dördü, farklı elektroliz üniteleri için ayrı veriler sunmuştur.  
 (3) 9 tesisten 9 veri. Not: VY = yeterli veri yok.  
 Kaynak: [ 57, CAK TÇG 2012 ]

Diyafram hücreli tesisler bazen ekonomik nedenlerle kostik buharlaştırmıcılardan gelen tuzu satmayı ve yeni ham madde satın almayı tercih ederler.

Tek geçişli tuzlu su sistemi kullanılan atık tuzlu su ile çalışan tesislerde tuz tüketimi, tuzlu su devridaim sistemi kullanılan tesislerdekinin yaklaşık iki katıdır. Bildirilen tüketim seviyeleri, üretilen her bir ton klor başına 3,1 ila 3,8 ton NaCl arasında değişmektedir; tuzlu su devridaim sistemi kullanılan tesislerde medyan 1,7 t/t'dir [ 57, CAK TÇG 2012 ]. Bu nedenle, üretilen her bir ton klor için 1,4-2,1 ton tuz israf edilir; bu, toplam tuz tüketiminin %45-55'ine eş değerdir.

KCl kullanılan tesislerde ihtiyaç duyulan tuz miktarı, KCl'nin daha yüksek moleküler ağırlığı nedeniyle NaCl kullanılan tesislere göre daha yüksektir (üretilen her bir ton klor başına 2,10 ton stokiyometrik tuz tüketimi). Bu durumda tüketim, üretilen her bir ton klor için yaklaşık 2,1–2,2 ton tuzdur (Tablo 3.3). KCl'nin fiyatı NaCl'den çok daha yüksek olduğu için KCl kullanılan tesislerde atık tuzlu su prosesi uygulanmaz.

### 3.3.2 Su

Mineralleri giderilmiş suyun üretimi için yer altı suyu, nehir suyu ve içme suyu gibi çeşitli su kaynakları kullanılabilir. Mineralleri giderilmiş su üretmek için kullanılan teknikler arasında iyon değişimi, membranla filtreleme ve buharlaştırma yer alır [ 3, Euro Chlor 2011 ].

Su, prosese aşağıdaki amaçlarla **eklenir** [ 3, Euro Chlor 2011 ]:

- tuzlu suyun hazırlanması;
- tuzlu su saflaştırma için kullanılan bazı reaktiflerin hazırlanması;
- cıva hücresi tekniğinde ayrıştırıcıda kostik üretimi;
- membran hücresi tekniğinde, kostik devresinde üretilen kostiğin seyreltilmesi;
- klorun doğrudan soğutulması;
- gerekirse kostiğin seyreltilmesi (örneğin klor soğurma ünitesi için).

EFS MET-Ref kapsamındaki dolaylı soğutma için de su kullanılabilir [ 323, EC 2006 ].

Tüketilen su, ürünler (hidrojen ve kostik çözelti) yoluyla ya da atık su olarak prosesi **terk eder** [ 3, Euro Chlor 2011 ]:

1. Elektroliz sırasında, üretilen yaklaşık 0,51 m<sup>3</sup>/t Cl<sub>2</sub>'lik bir stokiyometrik miktarda hidrojen ve kostik sentezi için su tüketilir (Bölüm 2.1).
2. Ayrıca kostik üretimi için çözücü olarak da su kullanılır. Bu miktar, kostik konsantrasyonuna ve oradaki tuz konsantrasyonuna bağlıdır (Tablo 3.4) ve kostik daha fazla deriştirilmedikçe ve kondensat geri dönüştürülmedikçe azaltılamaz.

**Tablo 3.4: Kostik üretimi için çözücü olarak su tüketimi**

| NaOH konsantrasyo<br>ağ. % | NaCl konsantrasyo<br>ağ. % | Su tüketimi <sup>(1)</sup>                     |                                        |                                                            |
|----------------------------|----------------------------|------------------------------------------------|----------------------------------------|------------------------------------------------------------|
|                            |                            | m <sup>3</sup> /üretilen t NaOH <sup>(2)</sup> | m <sup>3</sup> /üretilen t NaOH (%100) | m <sup>3</sup> /üretile n t Cl <sub>2</sub> <sup>(3)</sup> |
| 7,0                        | 15                         | 0,78                                           | 11                                     | 13                                                         |
| 11                         | 9,0                        | 0,80                                           | 7,3                                    | 8,2                                                        |
| 32                         | < 0,01                     | 0,68                                           | 2,1                                    | 2,4                                                        |
| 50                         | 1,0                        | 0,49                                           | 0,98                                   | 1,1                                                        |
| 50                         | < 0,01                     | 0,50                                           | 1,0                                    | 1,1                                                        |
| 99                         | < 0,01                     | 0,010                                          | 0,010                                  | 0,011                                                      |

(1) Su yoğunluğunun 1 t/m<sup>3</sup> olduğu varsayımıyla.  
 (2) Verilen kostik kütle konsantrasyonunu ifade eder.  
 (3) 1,128 t NaOH (%100)/üretilen t Cl<sub>2</sub> varsayımıyla.

3. Atık su oluşumu ile ilgili olarak, ortalama miktar, 2002-2010 döneminde AB-27 ve EFTA ülkelerinde 1,87 ile 2,04 m<sup>3</sup>/üretilen t Cl<sub>2</sub> arasında dalgalanmıştır [ 73, Debelle 2011 ]. Atık tuzlu su proseslerinde, üretilen her bir ton klor için yaklaşık 10 m<sup>3</sup> su atık su olarak deşarj edilmektedir.

Su, proses için kullanımının yanı sıra ekipman ve iş yerlerinin yıkanmasında da kullanılmaktadır [ 3, Euro Chlor 2011 ].

Bildirilen atık su miktarları Tablo 3.5'te özetlenmiştir.

**Tablo 3.5: 2008-2011 yılları arasında AB-27 ve EFTA ülkelerindeki klor-alkali tesislerinde atık su oluşumu**

| Üretilen m <sup>3</sup> / üretilen t klor cinsinden yıllık ortalama atık su oluşumu <sup>(1)</sup> <sup>(2)</sup>                                                                                                                                                                                                                             |        |                    |                    |        |                    |                    |       |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|--------------------|--------------------|--------|--------------------|--------------------|-------|
| Atık su kaynağı                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Min.   | 10. yüzdilik dilim | 25. yüzdilik dilim | Medyan | 75. yüzdilik dilim | 90. yüzdilik dilim | Maks. |
| Tuzlu su tahliyesi / seyrelmiş tuzlu su                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 0      | 0                  | 0,023              | 0,33   | 1,1                | 9,0                | 12    |
| Proses suyunun minerallerinin giderilmesi için iyon değişim reçinelerinin rejenerasyonu                                                                                                                                                                                                                                                       | 0      | 0                  | 0                  | 0      | 0                  | 0,35               | 1,26  |
| Birincil tuzlu su saflaştırmasında filtrelerden gelen geri yıkama suyu                                                                                                                                                                                                                                                                        | 0      | 0                  | 0                  | 0      | 0                  | 0,0072             | 0,10  |
| İkincil tuzlu su saflaştırmasında (tuzlu su yumuşatma) iyon değişim reçinelerinin rejenerasyonu                                                                                                                                                                                                                                               | 0      | 0                  | 0                  | 0      | 0,056              | 0,19               | 0,41  |
| Klor soğutmasından kaynaklanan kondensat                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 0      | 0                  | 0                  | 0      | 0                  | 0,015              | 0,30  |
| Hidrojen soğutmasından kaynaklanan kondensat                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 0      | 0                  | 0                  | 0      | 0                  | 0                  | 0,14  |
| Kostik buharlaştırmadan kaynaklanan kondensat                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 0      | 0                  | 0                  | 0      | 0                  | 0                  | 0,030 |
| Klor soğurma ünitesinden kaynaklanan ağartıcı                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 0      | 0                  | 0                  | 0      | 0                  | 0                  | 0,27  |
| Klor kurutmadan kaynaklanan sülfürik asit                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 0      | 0                  | 0                  | 0      | 0                  | 0                  | 0     |
| Tüm proses atık suları                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 0,0070 | 0,064              | 0,27               | 0,62   | 1,8                | 9                  | 12    |
| <p>(1) Kapsam: Üç hücre tekniğinin tümü; hem tuzlu su devridaim hem de tek geçişli tuzlu su sistemine sahip tesisler.</p> <p>(2) Verilerin daha iyi anlaşılması için Tablo 3.1'e bakın.</p> <p>(3) 16 tesisden 18 veri. Bu tesislerden ikisi farklı elektroliz üniteleri için ayrı veriler sunmuştur.</p> <p>Kaynak: [ 57, CAK TCG 2012 ]</p> |        |                    |                    |        |                    |                    |       |

Genellikle proses atık suyuna en çok tuzlu su tahliye işlemi katkıda bulunur; bu değer genellikle 1 m<sup>3</sup>/üretilen t klor düzeyinden düşüktür (Tablo 3.5). Bazı tesisler herhangi bir tuzlu su tahliyesi yapılmadan çalışabilirken, tek geçişli tuzlu su sistemi kullanan tesislerde atık su akışı üretilen yaklaşık 10 m<sup>3</sup>/üretilen t klor olabilir. Kondensatlar, klor soğurma ünitesinden gelen ağartıcı ve klor kurutmasından elde edilen kullanılmış sülfürik asit çoğunlukla geri dönüştürülür veya başka

amaçlar için kullanılır (Bölüm 4.3.2.2.3 ve 4.3.7).

### 3.3.3 Yardımcı malzemeler

Ana yardımcı malzemelerin kullanım ve tüketim seviyeleri Tablo 3.6 ve Tablo 3.7'de listelenmiştir.

**Tablo 3.6: Tuzlu su devridaim prosesi kullanılan klor-alkali tesislerinde başlıca yardımcı kimyasalların kullanımı**

| Madde                                                                            | Kullanım                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Sodyum (hidrojen) karbonat</b><br>( $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) | Kalsiyum iyonlarının kalsiyum karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) olarak çökmesi<br>- vakum tuzu kullanılmıyorsa gereklidir<br>- $\text{CO}_2$ 'nin kostik içinde çözülmesiyle yerinde hazırlanabilir<br>- $\text{KHCO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ , KCl tuzlu suyunu elektrolize eden tesislerde kullanılır                                                                                                                         |
| <b>Baryum tuzları</b><br>( $\text{BaCl}_2$ , $\text{BaCO}_3$ )                   | Tuzlu suda yüksek seviyelerde olması durumunda sülfatın baryum sülfat ( $\text{BaSO}_4$ ) olarak çökmesi<br>- her zaman kullanılmaz (yüksek fiyat ve toksisite)<br>- alternatifler arasında, tuzlu suyun tahliyesi, sodyum sülfatın kristalleştirilmesi ve ayrıca tuzlu suyun temizlenmesi veya sülfatın çökeltmesiyle birlikte nano-filtreleme yer alır                                                                    |
| <b>Kalsiyum klorür</b><br>( $\text{CaCl}_2$ )                                    | Tuzlu suda yüksek seviyelerde olması durumunda sülfatın kalsiyum sülfat ( $\text{CaSO}_4$ ) olarak çökmesi<br>- $\text{CaCl}_2$ , baryum tuzları veya doğrudan tahliye yerine kullanılabilir                                                                                                                                                                                                                                |
| <b>Hidroklorik asit</b><br>(HCl)                                                 | <ul style="list-style-type: none"> <li>Hücrelere giren tuzlu suyun pH ayarı</li> <li>Membran ve cıva hücresi tekniğinde tuzlu suyun klorsuzlaştırılması</li> <li>İyon değiştirici reçinelerin rejenerasyonu</li> <li>Çıkış suyu nötralizasyonu</li> </ul>                                                                                                                                                                   |
| <b>Sodyum (hidrojen) sülfat</b><br>( $\text{NaHSO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_3$ )   | <ul style="list-style-type: none"> <li>Membran hücresi tekniğinde tuzlu su klorsuzlaştırmanın son aşaması</li> <li>Serbest klor içeren atık suların arıtılması</li> <li>- diğer indirgeyici maddeler veya aktif karbon ile filtreleme kullanılabilir</li> </ul>                                                                                                                                                             |
| <b>Sodyum hidroksit</b><br>(NaOH)                                                | <ul style="list-style-type: none"> <li>Magnezyum ve ağır metallerin (tuzun taşınması için topaklanmayı önleyici bir madde kullanılıyorsa çoğunlukla demir) ilgili hidroksitleri olarak çökeltmesi, örneğin <math>\text{Mg}(\text{OH})_2</math></li> <li>tuzlu su devresinde pH kontrolü</li> <li>İyon değiştirici reçinelerin rejenerasyonu</li> <li>KCl tuzlu suyunu elektrolize eden tesislerde KOH kullanılır</li> </ul> |
| <b>Sülfürik asit (<math>\text{H}_2\text{SO}_4</math>, ağırlıkça %92–98)</b>      | <ul style="list-style-type: none"> <li>Klor kurutma prosesleri</li> <li>Çıkış suyu nötralizasyonu</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |



**Tablo 3.7: 2008-2011 yılları arasında AB-27 ve EFTA ülkelerindeki klor-alkali tesislerinde başlıca yardımcı kimyasalların tüketimi**

| Üretilen her bir ton klor başına kg cinsinden tüketim <sup>(1)</sup> <sup>(2)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                 |                    |                    |        |                    |                    |          |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|--------------------|--------------------|--------|--------------------|--------------------|----------|
| Madde                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Minimum         | 10. yüzdilik dilim | 25. yüzdilik dilim | Medyan | 75. yüzdilik dilim | 90. yüzdilik dilim | Maksimum |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>(3)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 0,30            | 0,81               | 3,9                | 12     | 14                 | 19                 | 39       |
| K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>(4)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 15              |                    |                    |        |                    |                    |          |
| BaCO <sub>3</sub> <sup>(5)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 0,3 ve 3,3 ve 5 |                    |                    |        |                    |                    |          |
| CaCl <sub>2</sub> <sup>(6)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 4,5             |                    |                    |        |                    |                    |          |
| HCl <sup>(7)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 5,8             | 12                 | 22                 | 28     | 34                 | 46                 | 56       |
| NaHSO <sub>3</sub> /<br>Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> <sup>(8)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 0,020           | 0,12               | 0,32               | 0,90   | 1,4                | 2,0                | 4,2      |
| NaOH <sup>(9)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 7.1             | 9,0                | 11                 | 16     | 25                 | 33                 | 55       |
| KOH <sup>(10)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 15 ve 35        |                    |                    |        |                    |                    |          |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>(11)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 3,5             | 8,0                | 13                 | 23     | 30                 | 35                 | 51       |
| <p>(1) Kapsam: Üç hücre tekniğinin tümü; hem tuzlu su devridaim hem de tek geçişli tuzlu su sistemine sahip tesisler.</p> <p>(2) %100 esasına göre ifade edilen yıllık ortalama değerler (susuz).</p> <p>(3) 12 tesisden 14 veri. Bu tesislerden ikisi, farklı elektroliz üniteleri için ayrı veriler sunmuştur.</p> <p>(4) Bir tesisden alınan veriler.</p> <p>(5) Üç tesisden alınan veriler.</p> <p>(6) Bir tesisden alınan veriler.</p> <p>(7) 24 tesisden 26 veri. Bu tesislerden ikisi, farklı elektroliz üniteleri için ayrı veriler sunmuştur.</p> <p>(8) 15 tesisden 17 veri. Bu tesislerden ikisi, farklı elektroliz üniteleri için ayrı veriler sunmuştur.</p> <p>(9) 19 tesisden 21 veri. Bu tesislerden ikisi, farklı elektroliz üniteleri için ayrı veriler sunmuştur.</p> <p>(10) İki tesisden alınan veriler.</p> <p>(11) 31 tesisden 34 veri. Bu tesislerden üçü, farklı elektroliz üniteleri için ayrı veriler sunmuştur.</p> <p>Kaynak: [ 57, CAK TÇG 2012 ]</p> |                 |                    |                    |        |                    |                    |          |

Genel olarak, yardımcı malzemelerin tüketimi, tesis düzenine ve özellikle de tuzun saflığına bağlıdır ve vakum tuzu yalnızca sınırlı miktarlarda yardımcı malzeme gerektirir [ 3, Euro Chlor 2011 ]. Bu bakımdan sodyum karbonat tüketimi tuzun kalsiyum içeriğine, baryum tuzları ve kalsiyum klorür tüketimi (bunları kullanan tesisler için) ise sülfat içeriğine bağlıdır. Vakum tuzu kullanan tesisler, birincil tuzlu su saflaştırmasını (çökeltmeyi) tamamen atlamayı seçebilir ve böylece yukarıda bahsedilen yardımcı malzemelerin kullanımından kaçınılabilir (Bölüm 2.5.3.2).

Membran hücreli tesislerde tuzlu su klorsuzlaştırma ve atık su arıtımı için sodyum (hidrojen) sülfid tüketimi genellikle cıva hücreli tesislere göre daha yüksektir [ 57, CAK TÇG 2012 ]. Sülfirik asit tüketimi, kurutulması gereken klorun oranına bağlıdır. Örneğin, ağartıcı veya hidroklorik asit üretimi, sülfirik asitle klorun kurutulmasını gerektirmez [ 57, CAK TÇG 2012 ], [ 121, MicroBio 2012 ].

Diğer malzemeler ve/veya diğer kullanımlar arasında şunlar yer alır:

- klor sıvılaştırma için amonyak, karbondioksit, klor, HCFC'ler ve HFC'ler gibi soğutucular;
- karbon tetraklorür (Tablo 3.8);

**Tablo 3.8: AB-27'deki klor-alkali tesislerinin karbon tetraklorür tüketimi**

| Amaç                                                                                                                                    | g/t yıllık Cl <sub>2</sub> kapasitesinde karbon tetraklorür tüketimi (tamamlama) <sup>(1)</sup> |                    |        |                    |       |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|--------|--------------------|-------|
|                                                                                                                                         | Min.                                                                                            | 25. yüzdilik dilim | Medyan | 75. yüzdilik dilim | Maks. |
| Azot triklorürün ortadan kaldırılması <sup>(2)</sup>                                                                                    | 19,9                                                                                            | 79,7               | 133    | 166                | 191   |
| Artık gazdan klor geri kazanımı <sup>(2)</sup>                                                                                          | 1,02                                                                                            | 54,2               | 230    | 551                | 736   |
| <p>(1) 2006-2011 dönemi için yıllık ortalama değerler.</p> <p>(2) İki tesisden alınan veriler.</p> <p>Kaynak: [ 61, DG CLIMA 2012 ]</p> |                                                                                                 |                    |        |                    |       |

- kimyasal klor-süzleştirme ve klor soğurma ünitesinden kaynaklanan klor dioksit emisyonlarını azaltmak için hidrojen peroksit (2011 için, bir tesis, %100 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> olarak ifade edilen, 0,41 kg/üretilen t klor düzeyinde bir H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tüketimi bildirmiştir [57, CAK TÇG 2012]);
- atık su arıtımı sırasında topaklaştırıcı olarak demir klorür ve polialüminyum klorür;
- cıva hücresi tekniğinde filtrelemeden önce Hg(II)'nin indirgenmesi için hidrazin;
- cıva hücresi tekniğinde Hg(II)'nin cıva sülfid olarak çökeltilmesi için sülfidler (2011 için bir tesis, 3,4 kg/üretilen t klor düzeyinde Na<sub>2</sub>S tüketimi bildirmiştir [57, CAK TÇG 2012]);
- cıva hücresi tekniğinde cıva içeren proses akışlarının filtrelmesi için aktif karbon;
- kükürt dioksit ile reaksiyona girmesi için cıva imbiğinde kullanılabilen sodyum karbonat (baca gazı kükürt giderme);
- membran hücresi tekniğinde yüksek sıcaklıklarda kloratın yok edilmesi için hidroklorik asit;
- membran hücresi tekniğinde katalitik klorat indirgemesi için hidrojen.

### 3.3.4 Enerji

#### 3.3.4.1 Genel bakış

Klor-alkali üretiminde enerji tüketimi dört ana prosesten kaynaklanmaktadır [63, Euro Chlor 2011]:

- başta tuz (sodyum klorür veya potasyum klorür) olmak üzere ham maddeleri hazırlamak ve saflaştırmak için enerji (Bölüm 3.3.4.2);
- elektroliz prosesinin kendisi için kullanılan elektrik enerjisi (Bölüm 3.3.4.3);
- ticari konsantrasyonunda kostik soda (veya potas) elde etmek için enerji (buhar) (Bölüm 3.3.4.4);
- ısıtma cihazları, pompalar, kompresörler, transformatörler, redresörler ve aydınlatma gibi yardımcı ekipmanlar için enerji (Bölüm 3.3.4.5).

Enerji hem elektrik hem de ısı (buhar) olarak kullanılır. Tüketilen elektriğin yaklaşık yarısı ürünlerin entalpisine dönüştürülür. Geri kalanı ise soğutulması gereken ürünlere ve binanın içindeki havaya aktarılan ısıya dönüştürülür. Isı, tuzlu suyun ön ısıtılması yoluyla kısmen yeniden dolaşıma sokulur. Fazla ısı, çevredeki binaları ısıtmak veya kostik sodayı derişik hale getirmek için kullanılabilecek buhar üretimi için de değerlendirilebilir. Tuzlu su sisteminin ısı kayıplarını azaltmak için tuz çözücülerini yalıtılabilir [3, Euro Chlor 2011] [62, UN/ECE 1985].

Enerji tüketimi aşağıdakiler gibi çeşitli faktörlere bağlıdır [63, Euro Chlor 2011]:

- kullanılan hücre tekniği;
- ham madde olarak kullanılan tuzun saflığı;
- nominal akım yoğunluğu, anot/katot aralığı, oluşan gaz kabarcıklarının elektrot yapılarına yapışması, diyafram/membran tipi ve kalınlığı, katalitik elektrot kaplamaları gibi belirli hücre parametreleri;
- diyafram, membran ve katalitik elektrot kaplamalarının yaşı;
- elektrolizörlerin konfigürasyonu (tek kutuplu veya çift kutuplu, bkz. Bölüm 2.4.3), kostik deriştirme ünitesindeki buharlaşma aşamalarının sayısı ve klor sıvılaştırma koşulları gibi tesisin diğer teknik özellikleri;
- gerçek akım yoğunluğu.

Etkileyen faktörlerin sayısı, aynı hücre tekniği kullanıldığında bile klor-alkali tesislerinin enerji tüketim verilerinin neden önemli ölçüde farklılık gösterdiğini açıklar [63, Euro Chlor 2011].

### 3.3.4.2 Ham maddelerin hazırlanması ve saflaştırılması için enerji tüketimi

Tuzlu su veya kaya tuzunun çıkarılması, vakum veya güneş tuzunun hazırlanması ve ayrıca güneş tuzu ve potas madenciliği atıklarından elde edilen tuzun saflaştırılması için gereken enerji bu belgenin kapsamı dışındadır. Ancak, kullanılan ham maddenin türü ve kalitesinin, elektroliz prosesinin enerji tüketimi üzerinde bir etkisi olacağı unutulmamalıdır. Tüm tuz kaynakları saflık bakımından farklılık gösterdiğinden ve kullanılan hücre tekniğine göre tuzlu su saflık gereksinimleri farklılık gösterdiğinden, basit veya karmaşık ham madde hazırlama ve saflaştırma uygulanır.

Örneğin, vakum tuzu üretiminde, kurulu buharlaştırma aşamalarının sayısına bağlı olarak, mekanik buhar sıkıştırmayla üretilen her bir ton tuz için yaklaşık 155-175 kWh elektrik veya üretilen her bir ton tuz için 0,7 ila 1,4 ton arasında değişen düşük basınçlı buhar (< 5 bar) kullanılır. Yardımcı ekipmanlar için de bir miktar ek elektrik tüketimi vardır (yaklaşık 30 kWh/t tuz) [63, Euro Chlor 2011], [66, Ullmann's 2010]. Bazı tesisler, çözelti madenciliği ile hazırlanmış tuzlu sudan kendi vakum tuzunu üretir.

### 3.3.4.3 Elektroliz için enerji tüketimi

#### 3.3.4.3.1 Genel hususlar

Bir klor-alkali tesisinin çalışması, genellikle yüksek voltajlı bir alternatif akım (AC) kaynağından elde edilen, büyük miktarlardaki doğru akım (DC) elektrik enerjisinin varlığına bağlıdır. Bir elektrolizör devresi için gereken daha düşük voltaj, bir dizi gerilim düşürücü trafo tarafından üretilir. Silikon diyot veya tristör redresörler, alternatif akım elektriğini elektroliz için doğru akıma dönüştürür [3, Euro Chlor 2011], [10, Kirk-Othmer 2002]. Doğru akım, baralar aracılığıyla elektrolizörlerin hücrelerine dağıtılır. Trafo, doğrultma ekipmanı ve baralarda enerji kayıpları olur. 2010 yılında doğrultucu ve trafo ünitelerinin verimliliği yaklaşık %94 (eski üniteler) ile %98 arasında değişiyordu. Yayılan ısıyı uzaklaştırmak için üniteler sirkülasyon havası veya özel su devreleri ile soğutulur [63, Euro Chlor 2011].

Üretilen her bir ton klor için toplam enerji gereksiniminin ölçümünde hücreler/elektrolizörler arasındaki bağlantılar ve ilgili enerji kayıpları dikkate alınmalıdır. Farklı tesislerin enerji tüketim rakamlarının uygun bir şekilde karşılaştırılması için kesin ölçüm noktasının tanımlanması gerekir.

Olağan çalışma koşulları için, tüketilen elektriğin üretim hızına bölümü olan özgül elektrik tüketimi  $w$  (kWh/üretilen t  $\text{Cl}_2$  cinsinden), hücre akım yoğunluğu  $j$  (kA/m<sup>2</sup> cinsinden) ile orantılıdır [63, Euro Chlor 2011]:

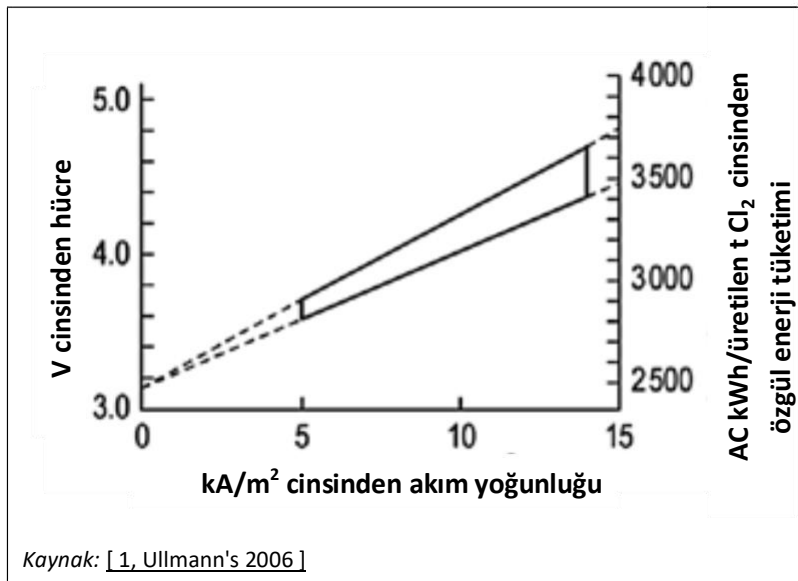
$$\text{Denklem 1: } w = A \times U_0 + A \times K \times j$$

$A$ , hem elektrik dönüşümünün (yüksek voltajlı alternatif akımdan daha düşük voltajlı doğru akıma) verimliliği hem de elektrolitik reaksiyonun kendisinin verimliliği (elektronların klor üretmek için ne kadar verimli kullanıldığı) dahil olmak üzere genel elektroliz verimliliğine bağlı bir katsayıdır [63, Euro Chlor 2011], [65, Millet 2008].

$U_0$  (V cinsinden), hücre özelliklerine bağlı olan sabit bir terimdir.  $U_0$ , elektrot gerilimindeki farktan ve sıfır akımda aktivasyon aşırı geriliminden oluşur. Minimum  $U_0$  değeri termodinamik kanunlarınca belirlenir ve belirli bir hücre tekniği için çoğunlukla elektrotların malzemesine ve kaplamasına bağlıdır (diyafram ve membran hücreleri için ~ 2,35 V; civa hücreleri için ~ 3,15 V) [63, Euro Chlor 2011], [65, Millet 2008].

$K \times j$  terimi, iki elektrottaki aktivasyon ve deriştirme aşırı gerilimlerinden, gaz kabarcıklarının katkısı da dahil olmak üzere anolit ve katolitin direnç aşırı geriliminden, ayırıcının (diyafram veya membran) direnç aşırı geriliminden ve elektrik iletkenlerinin direnç aşırı geriliminden oluşan elektroliz sırasındaki aşırı gerilimi ( $j > 0$ ) ifade eder. Dolayısıyla  $K$  faktörü ( $Vm^2/kA$  cinsinden), elektrotların geometrisine ve elektrotlar arasındaki mesafeye, elektrotlar arasındaki ayırıcının yapısına (yani diyafram veya membran), hem anolit hem de katolit bölmesindeki sıvıların sıcaklığına ve elektrolit derişimlerine ve dahili ekipman basıncına bağlıdır.  $K$  esas olarak elektrolizörlerin tekniğı ile belirlenir ve çalışma koşullarından etkilenir [ 63, Euro Chlor 2011 ], [ 65, Millet 2008 ].

Örnek olarak, cıva hücresi tekniğı için özgül elektrik enerjisi tüketimi  $w$ 'ye karşı akım yoğunluğu  $j$ , Şekil 3.1'de gösterilmektedir [ 63, Euro Chlor 2011 ].



**Şekil 3.1:** Cıva hücresi tekniğı için hücre voltajı ve özgül elektrik enerjisi tüketimine karşı hücre akım yoğunluğu

Tüm elektroliz hücreleri için daha düşük akım yoğunlukları, daha düşük enerji tüketimi ve dolayısıyla daha düşük işletme maliyetleri anlamına gelir. Ancak, aynı genel üretim hızına ulaşılabaksa, bu daha büyük veya daha fazla sayıda elektrolizörün kullanılmasını gerektirir ve daha yüksek yatırım ve bakım maliyetleri ile sonuçlanır. Genel olarak, akım yoğunluğunu tasarım aralığından daha yüksek değerlere çıkararak bir hücrenin üretim hızının artırılması, elektrik direnç kayıplarında orantısız bir artışa ve dolayısıyla orantısız olarak daha yüksek özgül enerji tüketimine yol açar [ 63, Euro Chlor 2011 ].

Klor-alkali tesisleri genellikle ürünlere olan talebe ve elektrik fiyatlarındaki dalgalanmalara bağlı olarak değişen akım yoğunluklarında çalışır. AB-27 ve EFTA ülkelerindeki klor-alkali tesislerinin elektroliz hücrelerinin çalışma koşulları ve elektrik tüketimi Tablo 3.9'da gösterilmiştir.

**Tablo 3.9: AB-27 ve EFTA ülkelerinde klor-alkali elektroliz hücrelerinin çalışma koşulları ve elektrik tüketimi**

| Parametre                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | Birim                             | Cıva hücresi tekniği <sup>(1)</sup>                                  |       |          |        |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------------------------------------------|-------|----------|--------|
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                   | Min.                                                                 | Maks. | Ortalama | Medyan |
| Teorik voltaj                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | V                                 | 3,15                                                                 |       |          |        |
| Akım yoğunluğu min.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | kA/m <sup>2</sup>                 | 2,2                                                                  | BV    | 5,5      | 4,5    |
| Akım yoğunluğu maks.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | kA/m <sup>2</sup>                 | BV                                                                   | 14,5  | 10,2     | 10,7   |
| Hücre voltajı min.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | V                                 | 3,15                                                                 | BV    | 3,67     | 3,61   |
| Hücre voltajı maks.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | V                                 | BV                                                                   | 4,80  | 4,15     | 4,18   |
| Elektroliz için elektrik enerjisi kullanımı (alternatif akım)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | AC kWh/üretilen t Cl <sub>2</sub> | 3.024                                                                | 4.400 | 3.424    | 3.401  |
| Parametre                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | Birim                             | Diyafram hücresi tekniği <sup>(2)</sup>                              |       |          |        |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                   | Min.                                                                 | Maks. | Ortalama | Medyan |
| Teorik voltaj                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | V                                 | 2,35                                                                 |       |          |        |
| Akım yoğunluğu min.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | kA/m <sup>2</sup>                 | 0,8                                                                  | BV    | 1,1      | 1,1    |
| Akım yoğunluğu maks.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | kA/m <sup>2</sup>                 | BV                                                                   | 2,7   | 2,0      | 1,9    |
| Hücre voltajı min.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | V                                 | 2,9                                                                  | BV    | 2,98     | 2,99   |
| Hücre voltajı maks.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | V                                 | BV                                                                   | 3,60  | 3,44     | 3,48   |
| Elektroliz için elektrik enerjisi kullanımı (alternatif akım)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | AC kWh/t Cl <sub>2</sub>          | 2.621                                                                | 3.134 | 2.807    | 2.770  |
| Parametre                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | Birim                             | Membran hücresi tekniği (tek kutuplu ve çift kutuplu) <sup>(3)</sup> |       |          |        |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                   | Min.                                                                 | Maks. | Ortalama | Medyan |
| Teorik voltaj                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | V                                 | 2,35                                                                 |       |          |        |
| Akım yoğunluğu min.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | kA/m <sup>2</sup>                 | 1,0                                                                  | BV    | 2,7      | 2,6    |
| Akım yoğunluğu maks.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | kA/m <sup>2</sup>                 | BV                                                                   | 6,5   | 5,1      | 5,5    |
| Hücre voltajı min.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | V                                 | 2,35                                                                 | BV    | 2,89     | 2,90   |
| Hücre voltajı maks.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | V                                 | BV                                                                   | 4,00  | 3,40     | 3,38   |
| Elektroliz için elektrik enerjisi kullanımı (alternatif akım)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | AC kWh/üretilen t Cl <sub>2</sub> | 2.279                                                                | 3.000 | 2.618    | 2.600  |
| <p>(1) 34 cıva hücreli tesisten alınan veriler. Referans yılı 2008: 34 tesis. 29 tesis elektrik tüketimini ölçmüş, 4 tesis hesaplamış ve 1 tesis verinin ölçüldüğüne veya hesaplandığına dair bilgi vermemiştir.</p> <p>(2) 6 diyafram hücreli tesisten alınan veriler. Referans yılı 2008: 6 tesis. 5 tesis elektrik tüketimini ölçmüş ve 1 tesis verinin ölçüldüğüne veya hesaplandığına dair bilgi vermemiştir.</p> <p>(3) 40 membran hücreli tesisten (tek kutuplu ve çift kutuplu) alınan veriler. Referans yılı 2008: 35 tesis; referans yılı 2009: 4 tesis; referans yılı 2010: 1 tesis. 32 tesis elektrik tüketimini ölçmüş, 6 tesis hesaplamış ve 2 tesis verinin ölçüldüğüne veya hesaplandığına dair bilgi vermemiştir.</p> <p>Not: BV = bilgi verilmedi.</p> <p>Kaynak: [ 58, Euro Chlor 2010 ]</p> |                                   |                                                                      |       |          |        |

**3.3.4.3.2 Cıva hücrelerinin enerji tüketimi**

Cıva hücresi tekniği, yaklaşık 3.000 ila 4.400 AC kWh/üretilen t Cl<sub>2</sub> arasında değişen en yüksek elektrik enerjisi tüketimine sahip teknik olup medyan tüketim yaklaşık 3.400 AC kWh/üretilen t Cl<sub>2</sub>'dir ve akım yoğunlukları 2,2 ila 14,5 kA/m<sup>2</sup> arasında değişmektedir (Tablo 3.9). Artan elektrik enerjisi tüketimi, farklı katodik reaksiyonun sonucu olarak diyafram ve membran hücrelerine kıyasla daha yüksek  $U_0$  değerinden kaynaklanmaktadır.  $K$  faktörü 0,08 ila 0,20 V·m<sup>2</sup>/kA aralığındadır ve elektrotlar arasında fiziksel ayırıcı olmadığından diğer iki hücre tekniğinde olduğundan daha düşüktür. Kullanılan minimum ve maksimum akım yoğunluklarının medyanı sırasıyla 4,5 ve 10,7 kA/m<sup>2</sup> 'dir [ 1, Ullmann's 2006 ], [ 63, Euro Chlor 2011 ].

Anot ve katot arasındaki mesafe arttıkça voltaj artar; bu da daha yüksek elektrik enerjisi tüketimine neden olur.

Öte yandan, kısa bir mesafe, cıva hücresinde daha sık kısa devre olması anlamına gelir. Bu yüzden, elektrotlar arasındaki mesafe genellikle izlenir ve manuel veya otomatik olarak sık sık tekrar ayarlanır.

Bir cıva hücresinin elektrik enerjisi tüketimi, anot kaplamalarının kullanım ömrünün sonundaki dönem hariç olmak üzere, zaman içinde oldukça sabittir [ 300, Euro Chlor 2011 ].

### 3.3.4.3.3 Diyafram hücrelerinin enerji tüketimi

Diyafram hücrelerinin elektrik enerjisi tüketimi, yaklaşık 2.600 ila 3.100 AC kWh/üretilen t Cl<sub>2</sub> arasında değişirken medyanı yaklaşık 2.800 AC kWh/üretilen t Cl<sub>2</sub>'dir ve akım yoğunlukları 0,8 ila 2,7 kA/m<sup>2</sup> arasında değişir (Tablo 3.9) .  $U_0$  terimi tüm hücreler için aynıdır, çünkü aynı elektrot malzemeleri ve kaplamalar mevcuttur. Çalışma koşulları (tuzlu suyun sıcaklığı ve derişimi) da oldukça benzer olduğundan,  $K$  faktörü de tüm birimler için oldukça benzerdir (0,4-0,5 V·m<sup>2</sup>/kA) ve enerji tüketimi esasen akım yoğunluğuna bağlıdır. AB-27'deki diyafram hücreli tesislerin çoğu, akım yoğunlukları 1,5-2,7 kA/m<sup>2</sup> olan tek kutuplu elektrolizörlerle çalışır. Çift kutuplu elektrolizörler, 0,8–2 kA/m<sup>2</sup> 'lik daha düşük akım yoğunluklarıyla çalıştırılır. Asbestsiz diyafram hücrelerinin özgül elektrik enerjisi tüketimi, aynı akım yoğunluğunda asbestli diyafram hücrelerinininkinden daha düşük olup yaklaşık 100-150 kWh/üretilen t Cl<sub>2</sub>'dir (Bölüm 4.2.2) [ 63, Euro Chlor 2011 ].

Bir diyafram hücresinin elektrik enerjisi tüketimi, safsızlıkların birikmesi nedeniyle diyaframların ömrü ile birlikte artar. Asbestsiz diyaframlarda direnç aşırı geriliminin artışı, membran hücrelerinde kullanılan membranlardakiyle kabaca aynıdır. Bununla birlikte, neredeyse orijinal performansı geri kazanmak için diyaframın iyileştirilmesi mümkündür. Asbestli diyaframlarda, aşırı gerilimdeki artış, genellikle daha kısa kullanım ömrü (~ 2,7 kA/m<sup>2</sup> 'de 0,5–1 yıl) nedeniyle daha az kritiktir. Anot kaplamalarının performansı, cıva hücrelerinde kullanılan anot kaplamaların davranışına benzer şekilde, kullanım ömürlerinin sonu dışında oldukça sabittir. Katotlar için kaplama kullanılmaz [ 300, Euro Chlor 2011 ].

### 3.3.4.3.4 Membran hücrelerinin enerji tüketimi

Membran hücrelerinin elektrik enerjisi tüketimi, yaklaşık 2.300 ila 3.000 AC kWh/üretilen t Cl<sub>2</sub> arasında değişirken medyanı yaklaşık 2.600 AC kWh/üretilen t Cl<sub>2</sub>'dir ve akım yoğunlukları 1,0 ila 6,5 kA/m<sup>2</sup> arasında değişir (Tablo 3.9) . Tüm elektrolizörler bir katalizör ile kaplanmış titanyum anotlarla donatılmıştır ve nikel katotlar genellikle  $U_0$  ve  $K$  terimlerini iyileştirmek ve dolayısıyla enerji tüketimini azaltmak için bir katalizör ile aktive edilir. Aktive edilmemiş katotlar için  $U_0$ , tüm üniteler için yaklaşık olarak aynıdır ve diyafram elektrolizörlerine benzer; kullanılan katalizörün tipine de bağlı olarak, katot etkinleştirilirse daha düşük bir değere sahip olur. Diyafram hücrelerine kıyasla, membran hücrelerinin  $K$  faktörü, daha ince bir ayırıcı (membran) kullanılması, anot ve katot arasındaki mesafenin daha kısa olması ve elektrolizör yapısındaki daha düşük elektrik direnci nedeniyle (0,1–0,3 V·m<sup>2</sup>/kA) daha düşük bir değere sahiptir [ 63, Euro Chlor 2011 ].

Tek kutuplu ve çift kutuplu elektrolizörlerin çalışma koşulları ve elektrik enerjisi tüketimleri farklıdır (Tablo 3.10). Tek kutuplu membran hücrelerinin elektrik enerjisi tüketimi, yaklaşık 2.700 ila 3.000 AC kWh/üretilen t Cl<sub>2</sub> arasında değişirken medyanı yaklaşık 2.800 AC kWh/üretilen t Cl<sub>2</sub>'dir ve akım yoğunlukları 1,0 ila 4,0 kA/m<sup>2</sup> arasında değişir. Çift kutuplu membran hücrelerinin elektrik enerjisi tüketimi, yaklaşık 2.300 ila 2.900 AC kWh/üretilen t Cl<sub>2</sub> arasında değişirken medyanı yaklaşık 2.500 AC kWh/üretilen t Cl<sub>2</sub>'dir ve akım yoğunlukları 1,4 ila 6,5 kA/m<sup>2</sup> arasında değişir.

Her iki teknikte de katodun membrana tasarım mesafesinde farklılıklar vardır. Bu farklar 0 ile 2 mm arasında değişmektedir. Bu mesafe, enerji tüketimini (mesafe ne kadar kısaysa enerji gereksinimi o kadar düşük olur) ve ayrıca tuzlu su saflığı gibi operasyonel gereksinimleri ve membran hasarı riskini önemli ölçüde etkiler [ 63, Euro Chlor 2011 ].

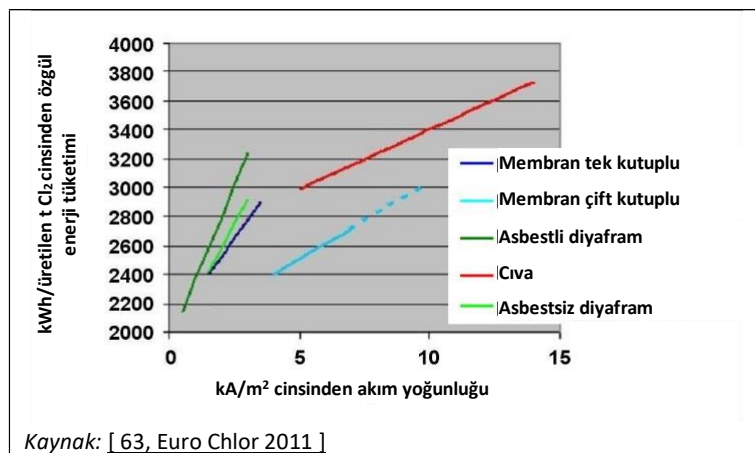
Bir membran hücresinin elektrik enerjisi tüketimi, membran ve elektrotların (kaplama yaşlanması) ömrü ile birlikte üç yıllık bir süre boyunca yaklaşık %3-4 oranında artar [ 1, Ullmann's 2006 ].

**Tablo 3.10:** AB-27 ve EFTA ülkelerinde tek kutuplu ve çift kutuplu klor-alkali membran elektroliz hücrelerinin çalışma koşulları ve elektrik tüketimi

| Parametre                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Birim                             | Membran hücresi tekniği (tek kutuplu) <sup>(1)</sup>  |       |          |        |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------------------|-------|----------|--------|
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                   | Min.                                                  | Maks. | Ortalama | Medyan |
| Teorik voltaj                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | V                                 | 2,35                                                  |       |          |        |
| Akım yoğunluğu min.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | kA/m <sup>2</sup>                 | 1,0                                                   | BV    | 1,9      | 2,0    |
| Akım yoğunluğu maks.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | kA/m <sup>2</sup>                 | BV                                                    | 4,0   | 3,7      | 3,7    |
| Hücre voltajı min.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | V                                 | 2,80                                                  | BV    | 2,98     | 2,96   |
| Hücre voltajı maks.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | V                                 | BV                                                    | 3,6   | 3,45     | 3,48   |
| Elektroliz için elektrik enerjisi kullanımı (alternatif akım)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | AC kWh/üretilen t Cl <sub>2</sub> | 2.670                                                 | 3.000 | 2.820    | 2.817  |
| Parametre                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Birim                             | Membran hücresi tekniği (çift kutuplu) <sup>(2)</sup> |       |          |        |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                   | Min.                                                  | Maks. | Ortalama | Medyan |
| Teorik voltaj                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | V                                 | 2,35                                                  |       |          |        |
| Akım yoğunluğu min.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | kA/m <sup>2</sup>                 | 1,4                                                   | BV    | 2,9      | 2,8    |
| Akım yoğunluğu maks.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | kA/m <sup>2</sup>                 | BV                                                    | 6,5   | 5,4      | 5,9    |
| Hücre voltajı min.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | V                                 | 2,35                                                  | BV    | 2,86     | 2,85   |
| Hücre voltajı maks.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | V                                 | BV                                                    | 4,00  | 3,40     | 3,38   |
| Elektroliz için elektrik enerjisi kullanımı (alternatif akım)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | AC kWh/üretilen t Cl <sub>2</sub> | 2.279                                                 | 2.865 | 2.574    | 2.573  |
| <p>(1) 7 tek kutuplu membran hücreli tesisten alınan veriler. Referans yılı 2008: 6 tesis; referans yılı 2009: 1 tesis. 7 tesis elektrik tüketimini ölçmüştür.</p> <p>(2) 33 çift kutuplu membran hücreli tesisten alınan veriler. Referans yılı 2008: 29 tesis; referans yılı 2009: 3 tesis; referans yılı 2010: 1 tesis. 25 tesis elektrik tüketimini ölçmüş, 6 tesis hesaplamış ve 2 tesis verinin ölçüldüğüne veya hesaplandığına dair bilgi vermemiştir.</p> <p>Not: BV = bilgi verilmedi.</p> <p>Kaynak: [ 58, Euro Chlor 2010 ]</p> |                                   |                                                       |       |          |        |

### 3.3.4.3.5 Elektroliz hücrelerinin karşılaştırılması

Şekil 3.2’de, farklı klor-alkali elektroliz teknikleri için belirli elektrik tüketim seviyeleri ile akım yoğunlukları arasındaki ilişki özetlenmektedir.



**Şekil 3.2:** Farklı klor-alkali elektroliz tekniklerinde özgül elektrik enerjisi tüketimine karşı hücre akım yoğunluğu



### 3.3.4.3.6 Kostik potas üretimi

Kostik potas üretimi için özgül elektrik enerjisi tüketimi, kostik soda üretiminden önemli ölçüde farklı değildir. Cıva hücresi tekniğinde,  $U_0$  terimi yaklaşık 0,1 V daha yüksektir. Telafi olarak, KCl'nin elektriksel iletkenliği daha yüksektir (70 °C'de yaklaşık %30). Uygulamada, anot ve katot arasındaki mesafe gibi hücre özellikleri,  $U_0$  teriminden ve KCl'nin elektriksel iletkenliğinden daha önemli bir rol oynar [ 1, Ullmann's 2006 ], [ 42, Euro Chlor 2010 ].

### 3.3.4.4 Kostik sodanın derişik hale getirilmesi için enerji tüketimi

Cıva hücresi tekniği, ağırlıkça %50 kostik soda (veya potas) üretimine olanak tanır, ancak kostik sodayı bu ticari standarda getirmek için bir deriştirme adımının gerekli olabileceği diğer iki hücre tekniği için durum böyle değildir. Kostik sodanın ağırlıkça %50'ye deriştirilmesi için buhar tüketimi, buharlaştırma aşamalarının sayısına ve kullanılan buhar basıncına göre değişir. Diyafram hücrelerinden gelen kostik için, genellikle üç ila dört buharlaştırma aşaması kullanılır ve buhar tüketimi, her bir ton kostik (%100) için 2,3 ila 4,7 ton arasında değişir ve medyan, her bir ton kostik için 2,6 tondur (Tablo 3.11). Membran hücrelerinden gelen kostik için, bir ila üç buharlaştırma aşaması kullanılır ve buhar tüketimi, bir ton kostik (%100) için 0,4 ila 1,5 ton arasında değişirken medyan, kostik tonu başına 0,7 tondur [ 63, Euro Chlor 2011 ].

**Tablo 3.11:** AB-27 ve EFTA ülkelerindeki klor-alkali tesislerinde hücre çıkışındaki kostik derişimi ve kostik deriştirme için buhar tüketimi

| Parametre                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | Birim                   | Cıva hücresi tekniği <sup>(1)</sup>                                  |       |          |        |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|----------------------------------------------------------------------|-------|----------|--------|
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                         | Min.                                                                 | Maks. | Ortalama | Medyan |
| Hücre çıkışındaki kostik derişimi                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | ağ. %                   | 49,0                                                                 | 51,0  | 49,9     | 50,0   |
| Kostik buharlaştırma için buhar tüketimi (%50)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | t buhar/t kostik (%100) | U                                                                    | U     | U        | U      |
| Parametre                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | Birim                   | Diyafram hücresi tekniği <sup>(2)</sup>                              |       |          |        |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                         | Min.                                                                 | Maks. | Ortalama | Medyan |
| Hücre çıkışındaki kostik derişimi                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | ağ. %                   | 7,1                                                                  | 11,0  | 10,0     | 10,5   |
| Kostik buharlaştırma için buhar tüketimi (%50)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | t buhar/t kostik (%100) | 2,350                                                                | 4,690 | 3,091    | 2,627  |
| Buhar sıcaklığı                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | °C                      | 165                                                                  | 300   | 245      | 285    |
| Buhar basıncı                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | bar                     | 8,0                                                                  | 25,0  | 15,3     | 16,0   |
| Parametre                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | Birim                   | Membran hücresi tekniği (tek kutuplu ve çift kutuplu) <sup>(3)</sup> |       |          |        |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                         | Min.                                                                 | Maks. | Ortalama | Medyan |
| Hücre çıkışındaki kostik derişimi                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | ağ. %                   | 24,0                                                                 | 33,0  | 31,8     | 32,0   |
| Kostik buharlaştırma için buhar tüketimi (%50)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | t buhar/t kostik (%100) | 0,460                                                                | 1,500 | 0,736    | 0,703  |
| Buhar sıcaklığı                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | °C                      | 145                                                                  | 285   | 199      | 190    |
| Buhar basıncı                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | bar                     | 3,0                                                                  | 30,0  | 10,4     | 10,0   |
| (1) 34 cıva hücreli tesisten alınan veriler. Referans yılı 2008: 34 tesis.<br>(2) 6 diyafram hücreli tesisten alınan veriler. Referans yılı 2008: 6 tesis.<br>(3) 40 membran hücreli tesisten (tek kutuplu ve çift kutuplu) alınan veriler. Referans yılı 2008: 35 tesis; referans yılı 2009: 4 tesis; referans yılı 2010: 1 tesis.<br>Not: U = uygulanamaz.<br>Kaynak: [ 58, Euro Chlor 2010 ] |                         |                                                                      |       |          |        |



### 3.3.4.5 Yardımcı ekipmanlar için enerji tüketimi

Ekipmanların miktarı ve karmaşıklığı bir tesisten diğerine değişiklik gösterir. Elektroliz hücreleri dışındaki ve klor sıvılaştırması olmayan elektrikli ekipmanlar için elektrik enerjisi tüketimi, yaklaşık 60 ila 600 kWh/üretilen t Cl<sub>2</sub> arasında değişirken medyan yaklaşık 200 kWh/üretilen t Cl<sub>2</sub>'dir (Tablo 3.12). Üç hücre tekniği arasında büyük bir fark yoktur.

Tuzlu suyun arıtılması ve elektroliz işleminin mevcut verim açısından en iyi çalışma koşullarında sürdürülmesi için tuzlu su ve ekipmanlar genellikle buharla ısıtılır. Bu proseste enerji tüketimi, düşük akım yoğunluklarında daha yüksektir ve düşük Joule ısıtması nedeniyle membran hücreli tesisler için diyafram hücreli tesislere göre daha yüksektir. Bildirilen tüketim rakamları, yaklaşık 0,1 ila 1,3 t buhar/üretilen t Cl<sub>2</sub> arasında değişirken, medyan yaklaşık 0,2 t buhar/üretilen t Cl<sub>2</sub>'dir (Tablo 3.12).

Özellikle diyafram ve membran hücresi tekniklerinde klorun taşınmasını kolaylaştırmak ve/veya oksijen ve karbondioksit gibi inert gazları uzaklaştırmak için klor sıvılaştırılır. Klor sıvılaştırma için bildirilen elektrik enerjisi tüketim rakamları, yaklaşık 10 ila 200 kWh/sıvılaştırılmış t Cl<sub>2</sub> aralığındayken medyan yaklaşık 50 kWh/sıvılaştırılmış t Cl<sub>2</sub>'dir. Klor buharlaştırma için buhar tüketimi, yaklaşık 0,1 ila 0,8 t buhar/buharlaştırılan t Cl<sub>2</sub> arasında değişirken, medyan yaklaşık olarak

0,2 t buhar/buharlaştırılmış t Cl<sub>2</sub>'dir (Tablo 3.12) [ 63, Euro Chlor 2011 ].

**Tablo 3.12: AB-27 ve EFTA ülkelerindeki klor-alkali tesislerinin yardımcı prosesleri için enerji tüketimi**

| Parametre                                                                                                                     | Birim                                     | Tüm hücre teknikleri <sup>(1)</sup> |       |          |        |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------|-------|----------|--------|
|                                                                                                                               |                                           | Min.                                | Maks. | Ortalama | Medyan |
| Klor sıvılaştırma hariç diğer elektrikli ekipmanların (pompalar, kompresörler vb.) elektrik enerjisi kullanımı <sup>(2)</sup> | AC kWh/üretilen t Cl <sub>2</sub>         | 60                                  | 596   | 191      | 177    |
| Tuzlu su ve ekipman ısıtma                                                                                                    | t buhar/t Cl <sub>2</sub>                 | 0,080                               | 1,270 | 0,292    | 0,226  |
| Buhar sıcaklığı                                                                                                               | °C                                        | 133                                 | 285   | 208      | 190    |
| Buhar basıncı                                                                                                                 | bar                                       | 0,6                                 | 18,0  | 9,2      | 8,8    |
| Klor sıvılaştırma için enerji kullanımı <sup>(3)</sup>                                                                        | AC kWh/sıvılaştırılan t Cl <sub>2</sub>   | 8                                   | 200   | 67       | 53     |
| Klor buharlaştırma için buhar tüketimi                                                                                        | t buhar/buharlaştırılan t Cl <sub>2</sub> | 0,058                               | 0,830 | 0,214    | 0,160  |

(1) AB-27 ve EFTA ülkelerindeki 80 tesisten alınan veriler. Referans yılı 2008: 75 tesis; referans yılı 2009: 4 tesis; referans yılı 2010: 1 tesis.  
(2) 44 tesis elektrik tüketimini ölçmüş ve 32 tesis hesaplamıştır.  
(3) 23 tesis elektrik tüketimini ölçmüş ve 36 tesis hesaplamıştır.  
Kaynak: [ 58, Euro Chlor 2010 ]

### 3.3.4.6 Üç hücre tekniğinin karşılaştırılması

Enerji tüketimi karşılaştırmalarıyla uğraşırken, karşılaştırmanın hem referans koşullarını hem de sınırlarını tanımlamak esastır. Bu bölümde, cıva, diyafram ve membran hücresi tekniklerinin enerji tüketimi için ortak ürünleriyle birlikte bir ton kuru ve sıkıştırılmış klor üretmek için gereken enerji esas alınmaktadır: Tuz, su, elektrik ve buhardan başlayarak düşük basınçta kuru hidrojen ve ağırlıkça %50 kostik soda veya potasyum. Bu karşılaştırmaya ne ham maddelerin çıkarılması, saflaştırılması ve taşınması için gereken enerji ne de klorun sıvılaştırılması ve buharlaştırılması için gereken enerji dahildir. Diyafram ve membran hücresi tekniklerinde, cıva hücresi tekniği kullanılarak elde edilene benzer bir saflıkta klor elde etmek için genellikle sıvılaştırma ve buharlaştırma gereklidir.

Her bir klor-alkali üretim tekniği için küresel enerji tüketim rakamları belirlenecekse, buhar ve elektrik aynı birimlerde ifade edilmelidir. En mantıklı yol hem buhar hem de elektrik üretmek için gerekli olan birincil enerjiye bakmaktır. Bu amaçla, Uluslararası Enerji Ajansının 2009 tarihli bir yayınında olduğu gibi, %40'lık bir enerji üretim verimliliği ve %90'lık bir buhar üretim verimliliği varsayılmıştır [ 64, IEA 2009 ].

Bu, tüketilen her bir MWh elektrik başına 9,0 GJ birincil enerji tüketimine ve 2,5 GJ/t buhar (10 bar'da ve 90 °C'de kondensat dönüşü ile) düzeyinde bir ekserji dikkate alındığında, tüketilen her bir ton buhar başına yaklaşık 2,8 GJ enerjiye yol açar [ 63, Euro Chlor 2011 ]. Ayrıca üretilen kostik başına buhar tüketimi, 1,128'lik stokiyometrik faktör ile çarpılarak üretilen klor başına buhar tüketimine dönüştürülmüştür. Üç hücre tekniğinin toplam enerji tüketiminin bir karşılaştırması Tablo 3.13'te gösterilmektedir.

**Tablo 3.13: AB-27 ve EFTA ülkelerindeki klor-alkali tesislerinin toplam enerji tüketimi**

| Proses ekipmanları              |                                |                                   | Elektroliz hücreleri <sup>(1)</sup> | Diğer elektrikli ekipmanlar <sup>(1)</sup> <sup>(2)</sup> | Kostik soda deriştirme <sup>(1)</sup> <sup>(3)</sup> | Toplam      |
|---------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-------------|
| <b>Cıva hücresi tekniği</b>     | Elektrik                       | AC kWh/üretilen t Cl <sub>2</sub> | 3.400                               | 200                                                       | U                                                    | 3.600       |
|                                 | Buhar                          | t/üretilen t NaOH (ağırlıkça %50) | U                                   | U                                                         | 0                                                    | 0           |
|                                 | Birincil enerji <sup>(4)</sup> | GJ/üretilen t Cl <sub>2</sub>     | 30,6                                | 1,8                                                       | 0                                                    | <b>32,4</b> |
| <b>Diyafram hücresi tekniği</b> | Elektrik                       | AC kWh/üretilen t Cl <sub>2</sub> | 2.800                               | 200                                                       | U                                                    | 3.000       |
|                                 | Buhar                          | t/üretilen t NaOH (ağırlıkça %50) | U                                   | U                                                         | 2,6                                                  | 2,6         |
|                                 | Birincil enerji <sup>(4)</sup> | GJ/üretilen t Cl <sub>2</sub>     | 25,2                                | 1,8                                                       | 8,1                                                  | <b>35,1</b> |
| <b>Membran hücresi tekniği</b>  | Elektrik                       | AC kWh/üretilen t Cl <sub>2</sub> | 2.600                               | 200                                                       | U                                                    | 2.800       |
|                                 | Buhar                          | t/üretilen t NaOH (ağırlıkça %50) | U                                   | U                                                         | 0,70                                                 | 0,70        |
|                                 | Birincil enerji <sup>(4)</sup> | GJ/üretilen t Cl <sub>2</sub>     | 23,4                                | 1,8                                                       | 2,2                                                  | <b>27,4</b> |

<sup>(1)</sup> AB-27 ve EFTA ülkelerindeki klor-alkali tesislerinin medyan değerleri. Değerler, akım yoğunluğuna ve diğer tesise özgü faktörlere bağlı olarak bir tesisten diğerine önemli ölçüde değişiklik gösterebilir.

<sup>(2)</sup> Klor sıvılaştırma/buharlaştırma için enerji tüketimi dahil değildir.

<sup>(3)</sup> Kostik deriştirme gerekli olmayabilir.

<sup>(4)</sup> 2.5 GJ/t buhar ekserjisi (10 bar'da ve 90 °C'de kondensat dönüşü ile) varsayıldığında, %40 güç üretim verimliliği, %90 buhar üretim verimliliği ve 1,128 t NaOH/t Cl<sub>2</sub> üretim oranı.

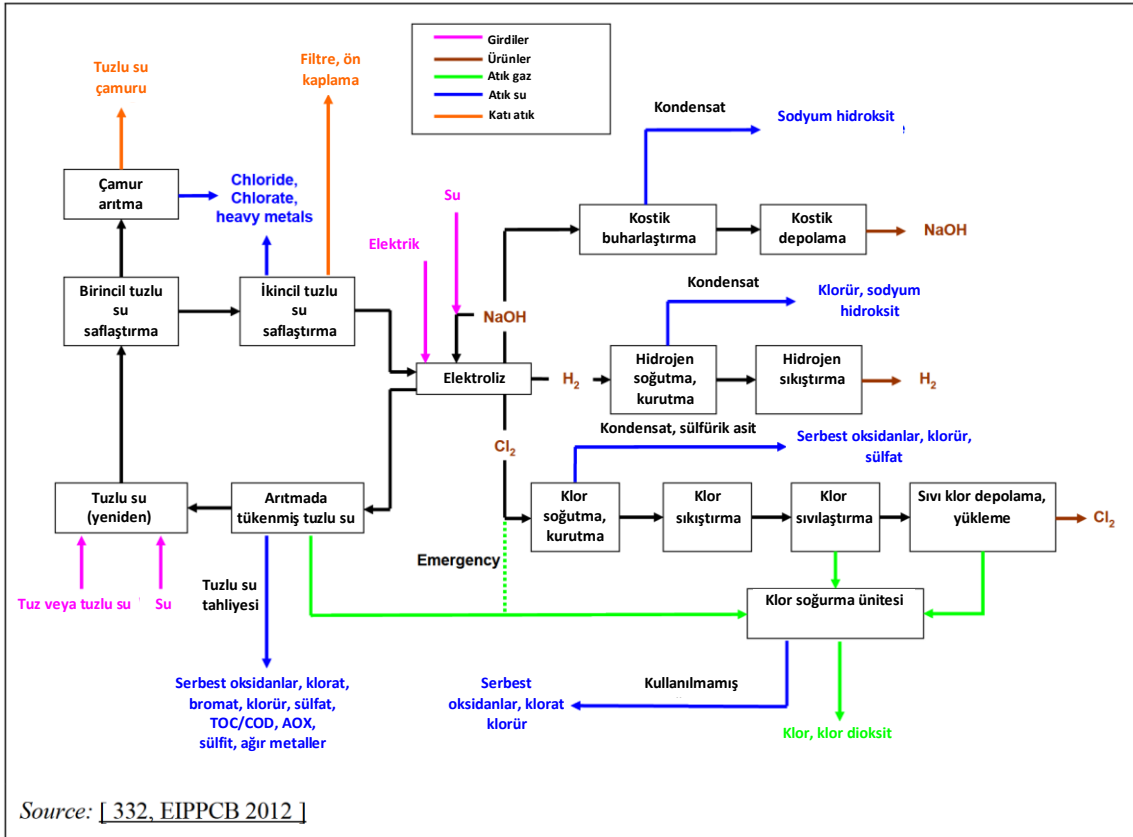
Not: U = uygulanamaz.

Cıva hücresi tekniği, en yüksek elektrik enerjisi tüketimine sahiptir. Ancak, kostik çözeltiyi derişik hale getirmek için buhar gerekli değildir. Diyafram hücresi tekniğinde elektrik enerjisi tüketimi daha düşüktür, ancak kostiği derişik hale getirmek için gereken buhar nedeniyle toplam enerji tüketimi daha yüksektir. Membran hücresi tekniğinin elektrik enerjisi tüketimi en düşüktür ve kostik çözeltinin derişik hale getirilmesi için gereken buhar miktarı orta düzeydedir; bu da teknikler arasında en düşük toplam enerji tüketimi ile sonuçlanır. Bu genel sonuçlar yaygın olarak kabul edilirken, belirli bir tesisin enerji tüketimini değerlendirmek için daha fazla ayrıntıya girmek gerekir.

### 3.4 Tüm hücreli tesislerin emisyonları ve atık üretimi

#### 3.4.1 Genel bakış

Bölüm 3.4, tüm hücreli tesislerin emisyonları ve atık üretimi ile ilgilidir. Cıva hücresi tekniğine özel emisyonlar ve atık üretimi Bölüm 3.5'te, diyafram hücresi tekniğine özel emisyonlar ve atık üretimi Bölüm 3.6'da ve membran hücresi tekniğine özel emisyonlar ve atık üretimi Bölüm 3.7'de açıklanmıştır. Membran hücreli tesislerdeki başlıca potansiyel emisyon ve atık kaynakları Şekil 3.3'te gösterilmektedir.



Şekil 3.3: Membran hücreli bir tesiste başlıca potansiyel emisyon ve atık kaynakları

Atık gaz, atık su veya katı atık akışının varlığı, her bir tesisin özel yerleşim düzenine bağlıdır. Şekil 3.3'te bir membran hücresi tesisi için başlıca potansiyel emisyon ve atık kaynaklarını gösterilmektedir, ancak bunların çoğu cıva ve diyafram hücreli tesislerde de meydana gelir (cıva hücreli tesislerde oluşan cıva ve asbest kullanan diyafram hücreli tesislerde oluşan asbest hariç). Ancak diyafram hücreli tesislerde genellikle tuzlu su tahliyesi yapılmaz ve cıva hücreli tesislerde kostik deriştirme işleminden kaynaklanan kondensat yoktur. Ayrıca, diyafram ve cıva hücreli tesislerde genellikle ikincil tuzlu su saflaştırması gerçekleştirilmezken, vakum tuzu kullanılan bazı cıva ve membran hücreli tesislerde birincil tuzlu su saflaştırması gerçekleştirilmez. Atık suların bir kısmı (örneğin, klor soğurma ünitesinden gelen kondensatlar, kullanılmış sülfürik asit ve ağartıcı) ve atık gaz akışları (örneğin, seyrelmiş tuzlu suyun arıtılmasından kaynaklanan klor) proses içinde veya başka bir yerde kısmen veya tamamen geri dönüştürülebilir.

### 3.4.2 Katıların depolanması ve elleçlenmesinden kaynaklanan emisyonlar

Katıların depolanması ve elleşlenmesinden kaynaklanan emisyonlar, tuz ve yardımcı malzemelerden kaynaklanan havaya salınan toz emisyonlarının yanı sıra yağmur suyunun sızması ve akış suyuyla deşarjın neden olduğu suya salınan emisyonları içerir. Tuzun altındaki geçirimsiz bir tabaka (bazen sertleşmiş tuz içeren) ile toprağa sızma engellenebilir [ 3, Euro Chlor 2011 ].

### 3.4.3 Tuzlu su devresinin emisyonları ve atık üretimi

#### 3.4.3.1 Genel bakış

Tuzlu su devresinden kaynaklanan hava emisyonları, kaçak klor ve karbondioksit emisyonlarını içerir. Suya salınan emisyonlar, tuzlu su tahliyesi yoluyla meydana gelir. Emisyon seviyeleri, gelen tuzun saflığına, kullanılan hücre tekniğine (cıva, diyafram veya membran), tuzlu su saflaştırma için kullanılan tekniklere ve tuzlu suyun devridaim yapılmasına/boşa harcanmasına bağlıdır. Tuzlu su arıtma sırasında oluşan tuzlu su çamurları, klor-alkali endüstrisinin en büyük atık akışlarından biridir.

#### 3.4.3.2 Hava emisyonları

Tuzlu su devresinden kaynaklanan hava emisyonları, esas olarak kaçak karbondioksit ve klor emisyonlarını içerir. Karbonat ve hidrojen karbonat iyonlarının su ve karbondioksite ayrışması nedeniyle tuzlu su asitleştirme tanklarından karbondioksit salınır. Karbonat ve hidrojen karbonat, tuzlu su saflaştırma adımında kullanılan yardımcı kimyasallardan kaynaklanmaktadır (Tablo 3.6). Karbondioksit tuzlu sudan kaçarak atmosfere salınır veya tuzlu suda klorun varlığına bağlı olarak klor soğurma ünitesine yönlendirilir. Tüklenen tuzlu su yeniden dolaşıma sokulduğunda ve katı tuzlarla (membran ve cıva hücreleri) yeniden doyurulduğunda (hidrojen) karbonat konsantrasyonunun daha düşük olması beklenir. Tuzlu suyun asitlenmesinden kaynaklanan CO<sub>2</sub> emisyonları, üretilen her bir ton klor için yaklaşık 1,2 kg'dır [ 75, COM 2001 ].

Cıva hücresi tekniği kullanıldığında, oksitleyici türler yoksa tuzlu su geri doygunlaştırıcılardan ve tuz çözücülerden cıva emisyonları salınabilir (Bölüm 3.5.6.3.2).

Klor tehlikeli bir gaz olduğu için elektrolitik hücrelerin sızıntıları önlenir. Ancak, basınç altında olan tuzlu su sistemi ve hücrelerden sızıntılar yoluyla az miktarda klor salınabilir. Bazı durumlarda, hücre odasına klor detektörleri yerleştirilir ve bunlar herhangi bir önemli sızıntıyı anında gösterir. Hücreler hafif bir vakum altında çalıştırılırsa, hücre odasındaki klor derişimi koku algılama seviyesinin altında olabilir. Koku algılama seviyeleri 0,2–3,5 ml/m<sup>3</sup> (ppmv) olup 0,6–11 mg/m<sup>3</sup>'e eş değerdir [ 1, Ullmann's 2006 ]. Yaygın olmaları nedeniyle, hücre odası ve tuzlu su devresinden kaynaklanan emisyonların ölçülmesi zordur, ancak yine de havaya salınan genel klor emisyonlarına önemli ölçüde katkıda bulunabilirler. Bir tesis, hücre odasındaki klor konsantrasyonlarını 0,08–0,1 ppmv olarak ve ortalama emisyon yükünü 3,1 g/t yıllık klor kapasitesi olarak bildirirken, başka bir tesis hücre odasından 3,6 ila 14 g/t yıllık klor kapasitesi arasında değişen emisyon yükleri bildirmiştir [ 57, CAK TÇG 2012 ].

### 3.4.3.3 Su emisyonları

#### 3.4.3.3.1 Genel bakış

Klor-alkali tesislerindeki potansiyel atık su kaynakları şunları içerir (Bölüm 3.3.2):

- tuzlu su devridaim sistemi kullanarak cıva ve membran hücreli tesislerde tuzlu su tahliyesi;
- tek geçişli tuzlu su sistemi kullanan cıva ve membran hücreli tesislerde seyreltilmiş tuzlu su;
- birincil tuzlu su saflaştırmasından kaynaklanan (geri) yıkama suyu;
- membran hücreli tesislerde, ikincil tuzlu su saflaştırmasında ortaya çıkan iyon değişim reçineleri geri yıkama suyu;
- suyun minerallerinin giderilmesinden kaynaklanan iyon değişim reçineleri geri yıkama suyu;
- klor soğutması sırasında yoğunlaştırıcılardan gelen su;
- klorla kurutmadan kaynaklanan seyreltilmiş sülfürik asit;
- hidrojen soğutması sırasında yoğunlaştırıcılardan gelen su;
- diyafram ve membran hücreli tesislerde kostik soda buharlaşması sırasında yoğunlaştırıcılardan gelen su;
- diyafram hücreli tesislerde kostik buharlaştırma sırasında geri kazanılan tuzun yeniden kristalleştirilmesinde ortaya çıkan su;
- kullanılmıyor veya satılmıyorsa klor soğurma ünitesi tarafından üretilen ağartıcı;
- ekipmanların temizlenmesinden kaynaklanan su.

İlgili kirleticiler arasında, aşağıda daha ayrıntılı olarak açıklanan sülfat, klorür, serbest klor, klorat, bromat, ağır metaller, organik bileşikler, halojenli organik bileşikler ve sülfid yer alır (Şekil 3.3). Cıva ve diyafram hücresi tekniklerine özgü kirletici emisyonları sırasıyla Bölüm 3.5.7 ve 3.6.4'te açıklanmıştır.

#### 3.4.3.3.2 Sülfat

Tuzlu su genellikle hücrelerdeki sodyum sülfat ve/veya sodyum klorat seviyelerini azaltmak için NaCl elektrolizinde tahliye edilir. Ancak, tuzun maliyeti nedeniyle KCl elektrolizinde tuzlu su tahliyesinden genellikle kaçınılır. Tuzlu sudaki sülfat kaynağı, kullanılan tuzdur. Sülfatın elektroliz prosesi üzerinde olumsuz etkisi vardır (anot kaplamasına zarar verir) ve seviyesi dikkatli bir şekilde kontrol edilir. Bu, normal olarak cıva ve membran hücreli tesislerde tuzlu su arıtma sisteminden ve diyafram hücreli tesislerde kostik buharlaştırıcıdan tahliye ile sağlanır. Sülfat emisyonları ayrıca klor kurutmadan gelen kullanılmış sülfürik asidin nötralizasyonu ve deşarjından da kaynaklanabilir. Ayrıca, (hidrojen) sülfid, membran hücresi tekniğinde tuzlu suyun tamamen klorsuzlaştırılması ve ayrıca serbest klor içeren atık suyun arıtılması için sıklıkla kullanılır. Her iki durumda da (hidrojen) sülfid sülfata dönüştürülür. Bildirilen emisyon konsantrasyonları ve yükler Tablo 3.14'te özetlenmiştir.

**Tablo 3.14: 2008-2011 yılları arasında AB-27 ve EFTA ülkelerinde klor-alkali tesislerinden suya deşarj edilen sülfat emisyonları**

| g/l cinsinden sülfat emisyonu konsantrasyonları <sup>(1)</sup> <sup>(2)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |       |                    |                    |        |                    |                    |       |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|--------------------|--------------------|--------|--------------------|--------------------|-------|
| Bildirilen değer <sup>(3)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | Min.  | 10. yüzdilik dilim | 25. yüzdilik dilim | Medyan | 75. yüzdilik dilim | 90. yüzdilik dilim | Maks. |
| Min. <sup>(4)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 0,030 | 0,050              | 0,10               | 0,55   | 2,1                | 3,8                | 9,0   |
| Maks. <sup>(5)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 0,070 | 0,48               | 0,71               | 5,2    | 7,8                | 24                 | 75    |
| Ortalama <sup>(6)</sup> <sup>(7)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 0,42  | VY                 | 0,50               | 2,4    | 6,0                | VY                 | 6,0   |
| Üretilen her bir ton klor başına kg cinsinden sülfat emisyonu yükleri <sup>(1)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |       |                    |                    |        |                    |                    |       |
| Bildirilen değer <sup>(3)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | Min.  | 10. yüzdilik dilim | 25. yüzdilik dilim | Medyan | 75. yüzdilik dilim | 90. yüzdilik dilim | Maks. |
| Ortalama <sup>(7)</sup> <sup>(8)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 0,065 | 0,10               | 0,36               | 0,61   | 1,4                | 4,4                | 7,4   |
| <p>(1) Kapsam: Üç hücre tekniğinin tümü; hem tuzlu su devridaim hem de tek geçişli tuzlu su sistemine sahip tesisler. Veriler, diğer atık sularla karıştırılmadan önce elektroliz tesisinin çıkışındaki değerleri içerir. Bildirimde bulunan tesislerin çoğu periyodik ölçümler gerçekleştirir (çoğunlukla haftalık ve günlük). Birkaç tane tek seferlik numune ile birlikte çoğunlukla 24 saatlik kompozit numuneler alınmıştır.</p> <p>(2) 24 tesisten alınan veriler. Bu tesislerden 15'i minimum ve maksimum değerler, 4'ü sadece maksimum değerler, 4'ü yıllık ortalama değerler ve 1'i hem aralık hem de ortalama değerler bildirmiştir.</p> <p>(3) Verilerin daha iyi anlaşılması için Tablo 3.1'e bakın.</p> <p>(4) 16 tesisten 16 veri.</p> <p>(5) 20 tesisten 20 veri.</p> <p>(6) 5 tesisten 5 veri.</p> <p>(7) Yıllık ortalama değerler.</p> <p>(8) 20 tesisten 20 veri.</p> <p>Not: VY = yeterli veri yok.</p> <p>Kaynak: [ 57, CAK TÇG 2012 ]</p> |       |                    |                    |        |                    |                    |       |

Yalnızca vakum tuzu kullanan tesisler, 0,1–1,6 kg/üretilen t klor aralığında sülfat emisyon yükleri bildirmiştir. Genel olarak, kaya tuzu (tek başına veya diğer tuzlarla birlikte) kullanan tesisler tarafından 7 kg/üretilen t klor düzeyine kadar daha yüksek değerler bildirilmiştir. Atık suyun nötralizasyonu için sülfürik asit kullanan veya kendi vakum tuzunu üreten tesisler tarafından yaklaşık 5 kg/üretilen t klor düzeyinde sülfat emisyon yükleri de bildirilmiştir [ 57, CAK TÇG 2012 ].

Salınımların meydana geldiği yere bağlı olarak sülfatın deşarjı sorunlu olarak kabul edilebilir.

#### 3.4.3.3.3 Klorür

Cıva ve membran hücreli tesislerde, KCl elektrolizi dışında, tuzlu suyun saflaştırılması sırasında, istenmeyen bileşenlerin birikmesini önlemek için tuzlu suyun yaklaşık %3-4'ü tahliye edilir. Bu tahliye edilen sıvı genellikle yüksek konsantrasyonda klorür içerir. Genel olarak, serbest kloru gidermek için yapılan arıtmadan sonra, tahliye sıvısı tesisin atık su sistemine boşaltılır. Diyafram hücreli tesislerde, klor soğutması ve kostik deriştirme için yoğunlaştırıcıların tahliye edilmesinden kaynaklanan klorür emisyonları ortaya çıkar. Bildirilen emisyon konsantrasyonları ve yükleri Tablo 3.15'te özetlenmiştir.



**Tablo 3.15: 2008-2011 yılları arasında AB-27 ve EFTA ülkelerindeki klor-alkali tesislerinden suya deşarj edilen klorür emisyonları**

| g/l cinsinden klorür emisyonu konsantrasyonları <sup>(1)</sup> <sup>(2)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |       |                     |                     |        |                     |                     |                      |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|---------------------|---------------------|--------|---------------------|---------------------|----------------------|
| Bildirilen değer <sup>(3)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | Min.  | 10. yüzdellik dilim | 25. yüzdellik dilim | Medyan | 75. yüzdellik dilim | 90. yüzdellik dilim | Maks.                |
| Min. <sup>(4)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 0,020 | 0,095               | 0,40                | 1,3    | 12                  | 31                  | 115                  |
| Maks. <sup>(5)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 0,12  | 1,1                 | 7,9                 | 31     | 103                 | 150                 | 152                  |
| Ortalama <sup>(6)</sup> <sup>(7)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 0,87  | 2,9                 | 16                  | 39     | 117                 | 124                 | 182                  |
| Üretilen klor tonu başına kg cinsinden klorür emisyonu yükleri <sup>(1)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |       |                     |                     |        |                     |                     |                      |
| Bildirilen değer <sup>(3)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | Min.  | 10. yüzdellik dilim | 25. yüzdellik dilim | Medyan | 75. yüzdellik dilim | 90. yüzdellik dilim | Maks.                |
| Ortalama <sup>(7)</sup> <sup>(8)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 0,63  | 3,3                 | 6,9                 | 13     | 39                  | 100                 | 1.060 <sup>(9)</sup> |
| <p>(1) Kapsam: Üç hücre tekniğinin tümü; hem tuzlu su devridaim hem de tek geçişli tuzlu su sistemine sahip tesisler. Veriler, diğer atık sularla karıştırılmadan önce elektroliz tesisinin çıkışındaki değerleri içerir. Bildirimde bulunan tesislerin çoğu periyodik ölçümler gerçekleştirir (çoğunlukla günlük). Birkaç tane tek seferlik numune ile birlikte çoğunlukla 24 saatlik kompozit numuneler alınmıştır.</p> <p>(2) 40 tesisten alınan veriler. Bu tesislerden 21'i minimum ve maksimum değerlerle aralıklar, 5'i sadece maksimum değerler, 6'sı yıllık ortalama değerler (2 ayrı elektroliz ünitesi için bu 6 tesisten 2'si) ve 8 tesis hem bir aralık hem de bir ortalama değer bildirmiştir.</p> <p>(3) Verilerin daha iyi anlaşılması için Tablo 3.1'e bakın.</p> <p>(4) 29 tesisten 29 veri.</p> <p>(5) 34 tesisten 34 veri.</p> <p>(6) 14 tesisten 16 veri. Bu tesislerden ikisi farklı elektroliz üniteleri için ayrı veriler sunmuştur.</p> <p>(7) Yıllık ortalama değerler.</p> <p>(8) 38 tesisten 41 veri. Bu tesislerden 3'ü farklı elektroliz üniteleri için ayrı veriler sunmuştur.</p> <p>(9) Tek geçişli tuzlu su sistemine sahip tesis.</p> <p>Kaynak: [ 57, CAK TCG 2012 ]</p> |       |                     |                     |        |                     |                     |                      |

Suya deşarj edilen klorür emisyonu yükleri, elektroliz sırasında tuzlu su tükenmesinin derecesine ve tuzun saflığı, tuzlu su devresindeki safsızlıkları kontrol etmek için kullanılan teknik (örneğin sülfat çökeltme, nano-filtreleme, klorat imhası) ve hücre tekniğinden (örneğin, daha yüksek tuzlu su kalitesi gereksinimleri nedeniyle, cıva hücreli tesislere kıyasla membran hücreli tesislerden genellikle daha yüksek miktarda tuzlu su tahliye edilir) etkilenen tahliye edilen tuzlu su miktarına bağlıdır.

Proseste atık tuzlu su kullanılması durumunda, üretilen her bir ton klor için 1,4–2,1 ton tuz tahliye edilir (Bölüm 3.3.1); bu, üretilen her bir ton klor için 850–1300 kg'lık klorür emisyonu yüklerine eş değerdir. Klorür deşarjı, yerel koşullara bağlı olarak alıcı su kütlesi üzerinde bir miktar etkiye sebep olabilir.

#### 3.4.3.3.4 Serbest klor

Serbest klor, klorun tuzlu suda üretilmesi ve çözünmesi ve ardından bromür gibi potansiyel tuzlu su safsızlıkları ile reaksiyonlarından kaynaklanır.

Su numunelerinde klor ölçümü yapılırken, kullanılan analitik yöntemle bağlı olarak çeşitli oksitleyici türler dahil edilir. Avrupa standartları EN ISO 7393–1, –2 ve –3'e göre serbest klor, hipoklorit, hipokloröz asit ve çözünmüş elementel klor içerirken, toplam klor ayrıca organik ve inorganik kloraminler içerir. Ayrıca hipobromit, hipobromik asit ve çözünmüş elementer brom gibi diğer oksitleyici türler serbest klor parametresine dahil edilir. Bu bromlu türlere ek olarak, toplam klor parametresi ayrıca bromaminleri içerir [ 162, CEN 2000 ], [ 163, CEN 2000 ], [ 164, CEN 2000 ]. Bu oksidanlar tahliye edilen tuzlu suda mevcut olabilir.

Tuzlu su saflaştırmasından çıkan tahliye sıvısı normalde çevreye deşarj edilmeden önce arıtılır. Bildirilen emisyon konsantrasyonları ve yükleri Tablo 3.16'da özetlenmiştir.

**Tablo 3.16: 2008-2011 yılları arasında AB-27 ve EFTA ülkelerindeki klor-alkali tesislerinden suya deşarj edilen serbest klor emisyonları**

| mg/l cinsinden serbest klor konsantrasyonları <sup>(1)</sup> <sup>(2)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |        |                    |                    |        |                    |                    |                   |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|--------------------|--------------------|--------|--------------------|--------------------|-------------------|
| Bildirilen değer <sup>(3)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Min.   | 10. yüzdilik dilim | 25. yüzdilik dilim | Medyan | 75. yüzdilik dilim | 90. yüzdilik dilim | Maks.             |
| Min. <sup>(4)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 0,030  | VY                 | 0,10               | 0,10   | 0,10               | VY                 | 1,0               |
| Maks. <sup>(5)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 0,047  | 0,050              | 0,18               | 1,0    | 5,0                | 17                 | 653               |
| Ortalama <sup>(6)</sup> <sup>(7)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 0,022  | VY                 | 0,040              | 0,045  | 1,4                | VY                 | 141               |
| Üretilen her bir ton klor başına g cinsinden serbest klor emisyonu yükleri <sup>(1)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |        |                    |                    |        |                    |                    |                   |
| Bildirilen değer <sup>(3)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Min.   | 10. yüzdilik dilim | 25. yüzdilik dilim | Medyan | 75. yüzdilik dilim | 90. yüzdilik dilim | Maks.             |
| Ortalama <sup>(7)</sup> <sup>(8)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 0,0010 | 0,0075             | 0,020              | 0,065  | 1,0                | 3,8                | 32 <sup>(9)</sup> |
| <p>(1) Kapsam: Üç hücre tekniğinin tümü; hem tuzlu su devridaim hem de tek geçişli tuzlu su sistemine sahip tesisler. Veriler, diğer atık sularla karıştırılmadan önce elektroliz tesisinin çıkışındaki değerleri içerir. Bildirimde bulunan tesislerin çoğu sürekli (indirgeme potansiyeli) ve günlük ölçümler gerçekleştirmektedir. Periyodik ölçümler için birkaç tane tek seferlik numune ile birlikte çoğunlukla 24 saatlik kompozit numuneler alınmıştır.</p> <p>(2) 30 tesisten alınan veriler. Bu tesislerden 21'i minimum ve maksimum değerler içeren aralıklar, 4'ü yıllık ortalama değerler ve 5'i hem aralık hem de ortalama değerler bildirmiştir (bu 5 tesisten 1'i 2 ayrı elektroliz ünitesi için değerler bildirmiştir).</p> <p>(3) Verilerin daha iyi anlaşılması için Tablo 3.1'e bakın.</p> <p>(4) 6 tesisten 6 veri. Ayrıca, 7 tesis tespit sınırının altında değerler, 3 tesis 0,01 mg/l'den düşük değerler, 1 tesis 2 farklı elektroliz ünitesi için 0,02 mg/l'den düşük değerler, 1 tesis 0,03 mg/l'den düşük değerler, 1 tesis 0,05 mg/l'den düşük değerler, 4 tesis 0,1 mg/l'den düşük değerler, 1 tesis 0,2 mg/l'den düşük değerler, 1 tesis 2 mg/l'den düşük değerler ve 1 tesis 4 mg/l'den düşük değerler bildirmiştir.</p> <p>(5) 18 tesisten 19 veri. Bu tesislerden 1 tanesi farklı elektroliz üniteleri için ayrı veriler sunmuştur. Ayrıca, 2 tesis tespit sınırının altında değerler, 1 tesis 0,03 mg/l'den düşük değerler, 3 tesis 0,1 mg/l'den düşük değerler, 1 tesis 0,2 mg/l'den düşük değerler ve 1 tesis 2 mg/l'den düşük değerler bildirmiştir.</p> <p>(6) 5 tesisten 6 veri. Bu tesislerden 1 tanesi farklı elektroliz üniteleri için ayrı veriler sunmuştur. Ayrıca, 1 tesis tespit sınırının altında bir değer, 1 tesis 0,05 mg/l'den düşük bir değer ve 2 tesis 0,2 mg/l'den düşük bir değer bildirmiştir.</p> <p>(7) Yıllık ortalama değerler.</p> <p>(8) 11 tesisten 11 veri. Ayrıca, 3 tesis tespit sınırının altında değerler, 1 tesis 0,008 g/üretilen t klor'dan düşük bir değer, 1 tesis 0,025 g/üretilen t klor'dan düşük bir değer, 1 tesis 0,08 g/üretilen t klor'dan düşük bir değer ve 1 tesis 3 g/üretilen t klor'dan düşük bir değer bildirmiştir.</p> <p>(9) Tek geçişli tuzlu su sistemine sahip tesis.</p> <p>Not: VY = yeterli veri yok.</p> <p>Kaynak: [ 57, CAK TÇG 2012 ]</p> |        |                    |                    |        |                    |                    |                   |

En yüksek serbest klor emisyonu konsantrasyonları, tesis seviyesinde spesifik bir atık su arıtmasının yapılmadığını - olağan olarak uygulanan vakumlu kısmi klorsuzlaştırma dışında - bildiren tesislerde gözlemlenmiştir [ 57, CAK TÇG 2012 ]. Membran hücreli tesislerde, seyrelmiş tuzlu su her zaman tamamen klorsuzdur (Bölüm 2.5.4). Serbest klor salımı, klor soğurma ünitesinde üretilen ağartıcıyı imha eden ve önemli miktarda serbest klor içerebilecek kalan sıvıyı deşarj eden tesisler için daha yüksektir [ 17, Hollanda Bakanlığı 1998 ].

Serbest klor sucul biyota için toksiktir. Serbest klor içeren atık su asidik hale gelirse klor açığa çıkar. Ayrıca serbest klor içeren atık suların organik maddeler içeren diğer atık sularla karıştırılması halojenli organik bileşiklerin oluşmasına neden olabilir. Su ortamında halojenli organik bileşikler oluşturabilen maddeler, Endüstriyel Emisyonlar Direktifi Ek II kapsamında yer almaktadır [ 77, Direktif 2010/75/EU 2010 ].

### 3.4.3.3.5 Klorat ve bromat

Klorat ve bromatın ana kaynakları, tuzlu su saflaştırma işleminde tahliye edilen sıvı ve ayrıca serbest kloru daha az reaktif klorat ve bromata ayrıştırmak için arıtılan su akışlarıdır. Özellikle diyafram veya membran hücre tekniği kullanılıyorsa, elektroliz sırasında klorat ( $\text{ClO}_3$ ) ve (çok daha az ölçüde) bromat ( $\text{BrO}_3$ ) oluşur (Bölüm 2.1 ve Tablo 2.1). Bromat sadece küçük miktarlarda mevcuttur, çünkü brom, yalnızca tuzun bir kirleticisi olarak bulunur.

Tuzlu suyun geri dönüşümü nedeniyle bu bileşikler birikir. Klorat ve bromat, gelen tuzun çözünürlüğünü azalttığından ve membran hücresi tekniğinde, kostik soda kalitesini, tuzlu su saflaştırması için kullanılan iyon değişim reçinelerini ve membranları olumsuz etkileyebileceğinden, proseste istenmeyen bileşiklerdir. Genellikle klorat seviyesini düşük (genellikle tuzlu suda 10 g/l'nin altında) tutmak için önlemler alınır. Bu seviyeyi korumak için, anolit içinde asidik koşullar altında (yaklaşık olarak pH 2, bkz. Bölüm 2.5.3.2 ve 4.3.6.4.2) çalışma veya bir klorat ayrıştırıcı kullanılmasıyla (Bölüm 2.5.5, 4.3.6.4.3 ve 4.3.6.4.4) yanı sıra gerçekleştirilebilecek uygun miktarda bir tuzlu su tahliyesine ihtiyaç vardır. Tahliye edilen sıvı, sodyum klorat üreten bir tesiste ham madde olarak da kullanılabilir (Bölüm 4.3.6.4.5).

Diyafram hücreli tesislerde, anolit bölmesinde oluşan bromat veya klorat diyaframdan geçer ve katotta oluşan hidrojen tarafından indirgenebilir (Bölüm 4.3.6.3.6). Artık seviyeler, hücreyi terk eden kostik sıvıda kalır. Bildirilen emisyon konsantrasyonları ve yükleri Tablo 3.17 ve Tablo 3.18'de özetlenmiştir.

**Tablo 3.17: 2008-2011 yılları arasında AB-27 ve EFTA ülkelerindeki klor-alkali tesislerinden suya deşarj edilen klorat emisyonları**

| g/l cinsinden klorat emisyonu konsantrasyonları <sup>(1)</sup> <sup>(2)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |        |                    |                    |        |                    |                    |       |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|--------------------|--------------------|--------|--------------------|--------------------|-------|
| Bildirilen değer <sup>(3)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Min.   | 10. yüzdilik dilim | 25. yüzdilik dilim | Medyan | 75. yüzdilik dilim | 90. yüzdilik dilim | Maks. |
| Min. <sup>(4)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 0,010  | VY                 | 0,012              | 0,54   | 3,0                | VY                 | 5,0   |
| Maks. <sup>(5)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 0,0070 | 0,026              | 0,40               | 5,0    | 5,5                | 7,0                | 14    |
| Ortalama <sup>(6)</sup> <sup>(7)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 0,23   | VY                 | 1,0                | 2,4    | 4,0                | VY                 | 5,0   |
| Üretilen her bir ton klor başına g cinsinden klorat emisyonu yükleri <sup>(1)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |        |                    |                    |        |                    |                    |       |
| Bildirilen değer <sup>(3)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Min.   | 10. yüzdilik dilim | 25. yüzdilik dilim | Medyan | 75. yüzdilik dilim | 90. yüzdilik dilim | Maks. |
| Ortalama <sup>(7)</sup> <sup>(8)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 0,92   | 26                 | 134                | 285    | 1.430              | 2.500              | 3.500 |
| <p>(1) Kapsam: Üç hücre tekniğinin tümü; hem tuzlu su devridaim hem de tek geçişli tuzlu su sistemine sahip tesisler. Veriler, diğer atık sularla karıştırılmadan önce elektroliz tesisinin çıkışındaki değerleri içerir. Bildirimde bulunan tesislerin çoğu periyodik ölçümler gerçekleştirir (çoğunlukla günlük ve haftalık). Periyodik ölçümler için birkaç tane tek seferlik numune ile birlikte çoğunlukla 24 saatlik kompozit numuneler alınmıştır.</p> <p>(2) 17 tesisten alınan veriler. Bu tesislerden 9'u minimum ve maksimum değerlerle aralıklar, 6'sı yıllık ortalama değerler, 1'i hem aralık hem de ortalama değerler ve 1'i yalnızca maksimum değer bildirmiştir.</p> <p>(3) Verilerin daha iyi anlaşılması için Tablo 3.1'e bakın.</p> <p>(4) 9 tesisten 9 veri. <b>Ayrıca 1 tesis, tespit sınırının altında bir değer bildirmiştir.</b></p> <p>(5) 11 tesisten 11 veri.</p> <p>(6) 7 tesisten 7 veri.</p> <p>(7) Yıllık ortalama değerler.</p> <p>(8) 18 tesisten 18 veri. Not: VY = yeterli veri yok.</p> <p>Kaynak: [ 57, CAK TCG 2012 ]</p> |        |                    |                    |        |                    |                    |       |

**Tablo 3.18: 2008-2011 yılları arasında AB-27 ve EFTA ülkelerinde klor-alkali tesislerinden suya deşarj edilen bromat emisyonları**

| Tesis            | mg/l cinsinden emisyon konsantrasyonları (1) | Üretilen her bir ton klor başına g cinsinden emisyon yükleri <sup>(1)</sup> <sup>(2)</sup> | Hücre tekniği | Tuz kaynağı |
|------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|-------------|
| A                | ≤ 0,5                                        | 0,05 <sup>(3)</sup>                                                                        | M             | V           |
| B                | < 1,2–2                                      | 0,3                                                                                        | M             | V           |
| C                | < 1,2                                        | < 0,5                                                                                      | M             | V           |
| D                | < 3                                          | BV                                                                                         | M             | G           |
| E                | 0,3 <sup>(4)</sup>                           | 0,26                                                                                       | M             | ÇMT         |
| F <sup>(5)</sup> | 2–10                                         | 33                                                                                         | M             | ÇMT         |

(1) Kapsam: Üç hücre tekniğinin tümü; hem tuzlu su devridaim hem de tek geçişli tuzlu su sistemine sahip tesisler. Veriler, diğer atık sularla karıştırılmadan önce elektroliz tesisinin çıkışındaki değerleri içerir. Bildirimde bulunan tesislerin çoğu periyodik ölçümler gerçekleştirmektedir (aylık ve altı aylık). 24 saatlik kompozit numuneler alınmıştır.

(2) Yıllık ortalama değerler.

(3) Tahmini değer.

(4) Yıllık ortalama değer.

(5) Tek geçişli tuzlu su sistemine sahip tesis.

Not: M = membran hücreli tesis; BV= bilgi verilmedi; G = güneşte buharlaştırılmış tuz; ÇMT = çözelti madenciliğiyle hazırlanmış tuzlu su; V = vakum tuzu.

Kaynak: [ 57, CAK TÇG 2012 ]

Klor içeren atık gazlardan üretilen ağartıcıyı kullanmayan, bunun yerine 70 °C'ye kadar ısıtarak ve pH 6 veya 7'ye asitlendirerek yok eden tesisler klorat ve bromat açısından özellikle önemlidir. Bu durumlarda serbest klor, klorat ve bromata dönüştürülür. Termal ağartıcı imhası uygulayan bir tesis için üretilen her bir ton klor başına 4 kg klorat değeri bildirilirken, üretilen her bir ton klor için 0,22-550 g aralığında bromat bildirilmiştir [ 17, Hollanda Bakanlığı 1998 ].

Klorat ve bromat, serbest klordan daha az reaktiftir ve sucul biyota için daha düşük akut toksisiteye sahiptir. Ancak klorat, uzun süreli etkileri (kronik toksisite) sebebiyle sudaki yaşam için toksik olarak sınıflandırılır ve bromatın insanlar için kanserojen potansiyele sahip olduğu varsayılır [ 76, Yönetmelik EC/1272/2008 2008 ].

#### 3.4.3.3.6 Cıva harici ağır metaller

Tuzlu su, tuz safsızlıklarından ve metalik ekipmanlardan kaynaklanan nikel, çinko, demir ve bakır gibi belirli miktarlarda çözünmüş metal içerir (Tablo 2.4). Taşıma, yükleme ve boşaltma amacıyla katı tuza bir topaklanma önleyici maddenin (demir siyanürler) eklenmesi, özellikle vakum tuzu kullanıldığında görülen ekstra bir demir kaynağı oluşturur. Çözünmüş ağır metaller proseste istenmeyen bileşiklerdir. Bunlar, cıva hücresi tekniğinde anot bölmesinde hidrojenin açığa çıkmasına yol açabilirken (Bölüm 2.2.1), membran hücreli tekniğinde ise hücrelerin performansını olumsuz yönde etkiler (Tablo 2.4).

Çoğunluğu hidroksitler (örneğin demir hidroksit, Fe(OH)<sub>3</sub>) olarak çöktürülmesine ve tuzlu su filtrelemesi sırasında uzaklaştırılmasına rağmen, çözünmüş metaller tuzlu su arıtmasında tahliye sıvısı ile kısmen uzaklaştırılır. Membran hücreli tesislerde, çözünmüş metaller iyon değişimi sırasında tuzlu sudan uzaklaştırılır ve ardından rejenerasyon sırasında salınır. Membran hücreli tesislerde demir kompleksleri için bir ayırıştırma birimi gerekli olabilir. Bildirilen emisyon konsantrasyonları ve yükleri Tablo 3.19'da özetlenmiştir.

**Tablo 3.19: 2008-2011 yılları arasında AB-27 ve EFTA ülkelerindeki klor-alkali tesislerinden suya deşarj edilen ağır metal emisyonları**

| Ağır metal | mg/l cinsinden emisyon konsantrasyonları <sup>(1)</sup> | Üretilen her bir ton klor başına g cinsinden emisyon yükleri <sup>(1)</sup> <sup>(2)</sup> | Hücre tekniği | Tuz kaynağı |
|------------|---------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|-------------|
| Cd         | < 0,02                                                  | BV                                                                                         | M, D          | ÇMT         |
| Cr         | BV                                                      | 0,008 2                                                                                    | M             | V           |
|            | 0,001–0,025                                             | BV                                                                                         | M             | G           |
|            | < 0,1                                                   | BV                                                                                         | M, D          | ÇMT         |
| Cu         | BV                                                      | 0,14                                                                                       | M             | V           |
|            | 0,01–0,04                                               | BV                                                                                         | M             | G           |
|            | 0,01–1,4                                                | BV                                                                                         | Hg, D         | ÇMT, G      |
|            | 0,01–0,22                                               | 0,36                                                                                       | M             | ÇMT         |
| Fe         | 0,1–2                                                   | 1                                                                                          | M             | V           |
|            | 0,1–4                                                   | BV                                                                                         | M             | G           |
| Ni         | 0,01–0,5                                                | 0,01                                                                                       | M             | V           |
|            | BV                                                      | 0,010                                                                                      | M             | V           |
|            | 0,005–0,01                                              | BV                                                                                         | M             | G           |
|            | 0,12–0,18                                               | BV                                                                                         | M, D          | ÇMT         |
|            | 0,05 (2)                                                | 0,007                                                                                      | M             | K           |
| Pb         | BV                                                      | 0,016 3                                                                                    | M             | V           |
|            | 0,01–0,05                                               | BV                                                                                         | M             | G           |
|            | < 0,2                                                   | BV                                                                                         | M, D          | ÇMT         |
| Zn         | BV                                                      | 0,039 2                                                                                    | M             | V           |
|            | 0,05–0,4                                                | BV                                                                                         | M             | G           |

(1) Kapsam: Üç hücre tekniğinin tümü; hem tuzlu su devridaim hem de tek geçişli tuzlu su sistemine sahip tesisler. Veriler, diğer atık sularla karıştırılmadan önce elektroliz tesisinin çıkışındaki değerleri içerir. Bildirimde bulunan tesislerin hepsi periyodik ölçümler gerçekleştirmektedir (ayda iki, aylık, üç aylık ve altı aylık). Tek seferlik numuneler ve 24 saatlik kompozit numuneler alınmıştır.

(2) Yıllık ortalama değerler.

Not: D = diyafram hücreli tesis; Hg = cıva hücreli tesis; M = membran hücreli tesis; BV = bilgi verilmedi; K = kaya tuzu; G = güneşte buharlaştırılmış tuz; ÇMT = çözelti madenciliğiyle hazırlanmış tuzlu su; V = vakum tuzu.

Kaynak: [ 57, CAK TÇG 2012 ]

Ağır metallerin suya salınan emisyon yükleri, kullanılan tuzun saflığına göre belirlenir. Tuzlu su saflaştırması sırasında birlikte çökelmeleri dışında, bunların uzaklaştırılması için hiçbir ek teknik uygulanmamaktadır.

Kadmiyum, nikel ve kurşun gibi bazı ağır metaller Su Çerçeve Direktifi kapsamında öncelikli maddelerdir [ 74, Direktif 2008/105/EC 2008 ]. Metaller ve bunların bileşikler, Endüstriyel Emisyonlar Direktifi Ek II kapsamındadır [ 77, Direktif 2010/75/AB 2010 ].

### 3.4.3.3.7 Organik bileşikler

Atık sudaki organik bileşikler, ham maddelerden (tuz ve su), kullanılan yardımcı maddelerden ve kullanılan ekipmanlardan (özütleme) kaynaklanmaktadır. Genellikle BOİ (biyokimyasal oksijen ihtiyacı), KOİ (kimyasal oksijen ihtiyacı) ve TOK (toplam organik karbon) olarak ölçülürler. Bildirilen emisyon konsantrasyonları ve yükleri Tablo 3.20'de özetlenmiştir.

**Tablo 3.20: 2008-2011 yılları arasında AB-27 ve EFTA ülkelerindeki klor-alkali tesislerinden suya deşarj edilen organik bileşik emisyonları**

| Parametre | mg/l cinsinden emisyon konsantrasyonları <sup>(1)</sup> | Üretilen her bir ton klor başına g cinsinden emisyon yükleri <sup>(1)</sup> <sup>(2)</sup> | Hücre tekniği | Tuz kaynağı |
|-----------|---------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|-------------|
| BOİ       | 1–10                                                    | 3,6                                                                                        | M             | V           |
| KOİ       | 30–90                                                   | 40                                                                                         | M             | V           |
|           | < 30–111                                                | 84                                                                                         | Hg, M         | K, V, D     |
|           | < ts–90                                                 | BV                                                                                         | M             | K           |
| TOK       | 5–20                                                    | 7                                                                                          | M             | V           |
|           | 4–95                                                    | 30                                                                                         | M             | V           |
|           | BV                                                      | 2,48                                                                                       | Hg            | V           |
|           | 70 (2)                                                  | 34,2                                                                                       | M             | K           |

(1) Kapsam: Üç hücre tekniğinin tümü; hem tuzlu su devridaim hem de tek geçişli tuzlu su sistemine sahip tesisler.

Veriler, diğer atık sularla karıştırılmadan önce elektroliz tesisinin çıkışındaki değerleri içerir.

Bildirimde bulunan tesislerin hepsi periyodik ölçümler gerçekleştirmektedir (günlük, haftada iki kez, haftalık, aylık). Tek seferlik numuneler ve 24 saatlik kompozit numuneler alınmıştır.

(2) Yıllık ortalama değerler.

Not: BOİ = biyokimyasal oksijen ihtiyacı; KOİ = kimyasal oksijen ihtiyacı; ts = tespit sınırı; Hg = cıva hücreli tesis; M = membran hücreli tesis; BV = bilgi verilmedi; D = diğer tuz kaynakları; K = kaya tuzu; TOK = toplam organik karbon; V = vakum tuzu.

Kaynak: [ 57, ÇAK TÇG 2012 ]

Grafitten metal anotlara geçiş yapıldığından beri klor-alkali tesislerinin organik bileşik emisyonları önemli ölçüde azalmıştır. Emisyonlar öncelikle ham ve yardımcı malzemelerin saflığına bağlıdır.

Oksijen dengesi üzerinde olumsuz etkisi olan ve BOİ, KOİ vb. parametreler kullanılarak ölçülebilen maddeler, Endüstriyel Emisyonlar Direktifi Ek II kapsamında yer almaktadır [ 77, Direktif 2010/75/EU 2010 ].

#### 3.4.3.3.8 Halojenli organik bileşikler

Halojenli organik bileşikler, elektrolizör veya tuzlu su sistemindeki organik kirletici maddeler ile serbest klor arasındaki reaksiyonlarda oluşur. Organik kirleticiler ham maddelerden (tuz ve su), yardımcı malzemelerden veya kullanılan ekipmanlardan kaynaklanabilir. Klor-alkali tesislerinin atık suyunda bulunabilen klorlu hidrokarbonların örnekleri, kloroform (CHCl<sub>3</sub>), diklorometan (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), karbon tetraklorür (CCl<sub>4</sub>) ve tetrakloroetilendir (C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>), ancak diğer klorlu ve ayrıca bromlu bileşikler de bulunabilir [ 17, Hollanda Bakanlığı 1998 ]. Sudaki halojenli organik bileşikler genellikle AOX (yüzeye tutunabilir organik olarak bağlı halojenler) ve EOX (ekstrakt edilebilir organik olarak bağlı halojenler) olarak ölçülür. Bildirilen emisyon konsantrasyonları ve yükleri Tablo 3.21'de özetlenmiştir. Uçucu halojenli organik bileşikler, elektroliz sırasında ve özellikle tuzlu suyun klorsuzlaştırılması sırasında tuzlu sudan gaz haline geçirilebilir.

**Tablo 3.21:** 2008-2011 yılları arasında AB-27 ve EFTA ülkelerindeki klor-alkali tesislerinden suya deşarj edilen halojenli organik bileşik emisyonları

| Parametre | mg/l cinsinden emisyon konsantrasyonları <sup>(1)</sup> | Üretilen her bir ton klor başına g cinsinden emisyon yükleri <sup>(1)</sup> <sup>(2)</sup> | Hücre tekniği | Tuz kaynağı |
|-----------|---------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|-------------|
| AOX       | 0,04–0,4                                                | 0,2                                                                                        | M             | V           |
|           | 0,1–0,5                                                 | 0,5                                                                                        | M             | V           |
|           | 0,43–0,83                                               | BV                                                                                         | M             | K           |
|           | BV–1,3                                                  | BV                                                                                         | M             | K           |
|           | BV                                                      | 1,1                                                                                        | M             | K           |
|           | 0,026–0,11                                              | 0,3                                                                                        | M             | ÇMT, D      |
|           | 0,5–3,5                                                 | 0,8                                                                                        | Hg            | V           |
|           | BV                                                      | 0,8                                                                                        | Hg            | V           |
| EOX       | 0,01–0,05                                               | 0,015                                                                                      | M             | V           |
|           | 0,2–0,3                                                 | 0,22                                                                                       | M             | ÇMT         |
| VOX       | 0,020–0,13                                              | 0,025                                                                                      | M             | V           |

(1) Kapsam: Üç hücre tekniğinin tümü; hem tuzlu su devridaim hem de tek geçişli tuzlu su sistemine sahip tesisler. Veriler, diğer atık sularla karıştırılmadan önce elektroliz tesisinin çıkışındaki değerleri içerir. Bildirimde bulunan tesislerin hepsi periyodik ölçümler gerçekleştirmektedir (günlük, haftada iki kez, haftalık, aylık, altı aylık). Tek seferlik numunelerin yanı sıra yarım saatlik, saatlik ve 24 saatlik kompozit numuneler alınmıştır.

(2) Yıllık ortalama değerler.

Not: AOX = yüzeye tutunabilir organik olarak bağlı halojenler; EOX = ekstrakt edilebilir organik olarak bağlı halojenler; Hg = cıva hücreli tesis; M = membran hücreli tesis; BV = bilgi verilmedi; D = diğer tuz kaynakları; K = kaya tuzu; ÇMT = çözelti madenciliğiyle hazırlanmış tuzlu su; V = vakum tuzu; VOX = uçucu organik olarak bağlı halojenler.

Kaynak: [ 57, CAK TÇG 2012 ]

Klor-alkali tesislerinin halojenli organik bileşik emisyonları, grafitten metal anotlara geçişten bu yana önemli ölçüde azalmıştır, ancak üretilen ağartıcıyı klor soğurma ünitesinde imha eden ve kalan sıvıyı boşaltan tesisler için daha yüksek olabilir. Emisyonlar temelde, tuzlu su kalite gereklilikleri nedeniyle genellikle düşük olan tuzlu sudaki organik bileşik konsantrasyonlarına bağlıdır (Tablo 2.4).

Halojenli organik bileşikler, Endüstriyel Emisyonlar Direktifi Ek II kapsamındadır [ 77, Direktif 2010/75/EU 2010 ].

#### 3.4.3.3.9 Sülfid

Sodyum (hidrojen) sülfid, atık sulardan serbest klorun giderilmesi için sıklıkla kullanılmaktadır. Genellikle stokiometrik fazlalıkta uygulanır ve kalanı boşaltılır. Bir membran hücreli tesis, elektroliz tesisinin çıkışında ortalama sülfid konsantrasyonlarını 2,7 mg/l (haftalık ölçümler) olarak bildirirken, ikinci bir tesis, ortalama 0,54 mg/l (periyodik ölçümler) ile 0,1–1,0 mg/l’lik sülfid konsantrasyonları ve üçüncü bir tesis 1 mg/l’den düşük sülfid konsantrasyonları bildirmiştir [ 57, CAK TÇG 2012 ].

#### 3.4.3.4 Atık üretimi

Tuzlu su filtreleme çamurlarının miktarı esas olarak giren tuza bağlıdır. Tuzlu suyun saflaştırılması sırasında çökelen tuzlar, bir filtre ünitesinde veya bir durultucuda uzaklaştırılır. Çökelti esas olarak kalsiyum karbonat ve magnezyum hidroksitten ve bazı durumlarda baryum sülfattan oluşur. Cıva hücresi tekniğinde, çamurdaki artık tuzlu su genellikle oksitlenmiş formda bir miktar çözünmüş cıva içerir. Bazı tesislerde bu tuzlu su, cıva kirliliğini azaltmak için yıkanır. Çamur filtrelenemez ve katı atık olarak atılabilir veya zayıf bir hidroklorik asit çözeltisi ile yıkanarak periyodik olarak uzaklaştırılabilir. Asit, çökeltinin çözünmesine neden olur (baryum sülfat ve cıva hariç) ve nispeten zararsız çözelti, sıvı atık ile deşarj edilebilir [ 3, Euro Chlor 2011 ]. Cıva içeren tuzlu



su filtreleme çamurlarının arıtımı Bölüm 3.5.9.2'de açıklanmıştır. Birincil tuzlu su saflaştırma işleminde çamur oluşumuna ilişkin bildirilen rakamlar Tablo 3.22'de özetlenmiştir.

**Tablo 3.22: 2008-2011 yılları arasında AB-27 ve EFTA ülkelerindeki klor-alkali tesislerinde birincil tuzlu su arıtması kaynaklı çamur oluşumu**

| Tuz türü                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | Üretilen her bir ton klor için kg cinsinden birincil tuzlu su saflaştırmasında çamur oluşumu <sup>(1)</sup> <sup>(2)</sup> |                    |                    |        |                    |                    |       |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------|--------|--------------------|--------------------|-------|
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | Min.                                                                                                                       | 10. yüzdilik dilim | 25. yüzdilik dilim | Medyan | 75. yüzdilik dilim | 90. yüzdilik dilim | Maks. |
| NaCl ve KCl, tüm tipler <sup>(3)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 0,020                                                                                                                      | 0,091              | 0,75               | 12     | 25                 | 33                 | 57    |
| NaCl, sadece vakum tuzu <sup>(4)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 0,020                                                                                                                      | 0,070              | 0,10               | 0,18   | 0,75               | 1,0                | 1,1   |
| NaCl, sadece kaya tuzu <sup>(5)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 15                                                                                                                         | VY                 | 23                 | 27     | 33                 | VY                 | 45    |
| NaCl, sadece çözelti madenciliğiyle hazırlanan tuzlu su <sup>(6)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 10 ve 36 ve 57                                                                                                             |                    |                    |        |                    |                    |       |
| NaCl, sadece güneş tuzu <sup>(7)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 18 ve 30                                                                                                                   |                    |                    |        |                    |                    |       |
| NaCl, sadece potas madenciliği atıklarından <sup>(8)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 21                                                                                                                         | VY                 | 23                 | 27     | 30                 | VY                 | 33    |
| KCl, tüm tipler <sup>(9)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 0,050                                                                                                                      | VY                 | 0,56               | 1,4    | 1,5                | VY                 | 4,2   |
| <p>(1) Yıllık ortalama değerler.</p> <p>(2) Toplam 42 tesisten 17'si tuzlu su çamurunda ağırlıkça %30 ila %100 arasında değişen katı içeriği bildirmiştir.</p> <p>(3) 42 tesisten 44 veri. Bu tesislerden ikisi farklı elektroliz üniteleri için ayrı veriler sunmuştur. 42 tesisten 5'i, bildirilen değerlerde ikincil tuzlu su saflaştırmasından kaynaklanan çamurları ve/veya ön kaplama filtrelerini verilere dahil etmiştir.</p> <p>(4) 10 tesisten 11 veri. Bu tesislerden 1 tanesi farklı elektroliz üniteleri için ayrı veriler sunmuştur.</p> <p>(5) 9 tesisten 9 veri. 9 tesisten 2'si, bildirilen değerlerde ikincil tuzlu su saflaştırmasından kaynaklanan çamurları ve/veya ön kaplama filtrelerini verilere dahil etmiştir.</p> <p>(6) 5 tesisten 5 veri.</p> <p>(7) 3 tesisten 3 veri.</p> <p>(8) 2 tesisten 2 veri. 2 tesisten 1'i, bildirilen değerlerde ikincil tuzlu su saflaştırmasından kaynaklanan çamurları ve/veya ön kaplama filtrelerini verilere dahil etmiştir.</p> <p>(9) 5 tesisten 5 veri. 5 tesisten 1'i, bildirilen değerlerde ikincil tuzlu su saflaştırmasından kaynaklanan çamurları ve/veya ön kaplama filtrelerini verilere dahil etmiştir.</p> <p>Not: VY = yeterli veri yok.</p> <p>Kaynak: [ 57, CAK TÇG 2012 ]</p> |                                                                                                                            |                    |                    |        |                    |                    |       |

Tablo 3.22'de, kaya tuzu, çözelti madenciliğiyle hazırlanan tuzlu su ve potas madenciliği atıklarından elde edilen tuzun genellikle vakum tuzundan çok daha yüksek miktarlarda tuzlu su filtreleme çamuru ürettiği gösterilmektedir. Ayrıca, membran hücresi tekniği tuzlu suyun daha titiz bir şekilde saflaştırılmasını gerektirir ve filtrelerden çamurun atılması bu nedenle daha önemlidir.

Vakum tuzu kullanan bazı tesisler, birincil tuzlu su saflaştırmasını tamamen atlar ve bu nedenle bu arıtma adımı herhangi bir çamur oluşumu olmaz [ 57, CAK TÇG 2012 ].



### 3.4.4 Klor işleme, depolama ve elleçlemeden kaynaklanan emisyonlar ve atık üretimi

#### 3.4.4.1 Genel bakış

Hava emisyonları, işleme adımlarından, klorun depolanması ve elleçlenmesinden kaynaklanan kaçak karbondioksit ve klor emisyonlarının yanı sıra klor soğurma ünitesinden salınan kanalizasyon emisyonlarından oluşur. Klor işleme sırasında salınan karbon tetraklorür emisyonları, bu maddenin kullanıldığı birkaç tesiste meydana gelir. Klor soğurma ünitesinden az miktarda klor dioksit ve ayrıca klor sıvılaştırma sisteminden az miktarda soğutucu madde yayılabilir.

Soğutulduktan sonra oluşan yoğunlaşmış su genellikle tuzlu tamamlama suyu olarak geri dönüştürülür, ancak bazı tesislerde bu akış arıtmadan önce diğer atık su akışlarıyla birleştirilir. Kalan su buharı, klor gazının derişik sülfürik asit ile yıkanmasıyla uzaklaştırılır. Harcanan sülfürik asit başka amaçlar için kullanılır, geri dönüştürülür veya sahanın atık su toplama sistemine gönderilir.

#### 3.4.4.2 Hava emisyonları

##### 3.4.4.2.1 Karbondioksit

Anot bölmesinden az miktarda karbondioksit salınır ve bu karbondioksit klorla birlikte toplanır ve artırılır. Klor sıvılaştırması sırasında karbondioksit ve diğer gazlar ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ ) gaz halinde kalır ve son olarak az miktarda klor ile birlikte sistemden tahliye edilir. Bu atık gaz akışı genellikle klor soğurma ünitesinde işlenir. Klor soğurma ünitesi tarafından soğurulmayan karbondioksit atmosfere salınır.

##### 3.4.4.2.2 Klor

Klor tehlikeli bir gaz olduğundan, proses, taşıma ve depolamadan kaynaklanan klor emisyonlarını önlemek için sıkı tedbirler alınır. Bu nedenle, atmosfere salınan klor gazı emisyonları genellikle düşüktür. Önemli potansiyel emisyon kaynakları normalde klor soğurma ünitesi ile bağlantılıdır.

Gaz halindeki klor ölçümü yapılırken, kullanılan analitik yöntemle ilgili olarak diğer oksitleyici türler de dahil edilir. Bu, her iki ölçüm tekniği kategorisi için de geçerlidir. İlki, bir gaz akışının bir sıvı içinde soğurulmasına ve ardından ıslak kimyasal analize dayanırken, ikincisi elektrokimyasal hücrelerle gaz fazında doğrudan ölçümlere dayanır (Bölüm 4.3.3.4) [ 67, Euro Chlor 2010 ]. Klor dioksit dışında diğer oksitleyici türlerin ilgili konsantrasyonlarda bulunması genellikle olası değildir (Bölüm 3.4.4.2.3).

AB-27 ve EFTA ülkelerindeki klor-alkali tesisleri, atık gazlarda bulunan kloru imha etmek için bir klor soğurma ünitesine sahiptir. Mümkün olduğunda, kalan klor önce ağartıcı veya hidroklorik asit üretim birimlerinde değerlendirilir. Daha sonra, tüm klor üretim üniteleri, normal çalışma sırasında ve ayrıca acil durumlarda klorun atık gazlardan uzaklaştırılması için bir güvenli klor soğurma ünitesine sahiptir. Klorun kostik soda içinde soğurulması uygulaması en yaygın olarak klor imhası için kullanılır [ 3, Euro Chlor 2011 ]. Bu ünitenin çıkışında bildirilen emisyon seviyeleri oldukça değişkendir ve genellikle tespit sınırının altındadır (Tablo 3.23).

**Tablo 3.23: 2008-2011 yılları arasında AB-27 ve EFTA ülkelerindeki klor-alkali tesislerinden salınan klor emisyonları**

| mg/m <sup>3</sup> cinsinden klor emisyonu konsantrasyonları <sup>(1)</sup> <sup>(2)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |       |                    |                    |        |                    |                    |       |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|--------------------|--------------------|--------|--------------------|--------------------|-------|
| Bildirilen değer <sup>(3)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | Min.  | 10. yüzdilik dilim | 25. yüzdilik dilim | Medyan | 75. yüzdilik dilim | 90. yüzdilik dilim | Maks. |
| Min. <sup>(4)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 0,020 | 0,050              | 0,17               | 0,59   | 0,90               | 1,5                | 5,1   |
| Maks. <sup>(5)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 0,050 | 0,39               | 0,56               | 1,8    | 3,8                | 8,2                | 20    |
| Ortalama <sup>(6)</sup> <sup>(7)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 0,024 | 0,17               | 0,20               | 0,50   | 1,4                | 4,5                | 8,4   |
| Üretilen her bir ton klor başına g cinsinden klor emisyonu yükleri <sup>(1)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |       |                    |                    |        |                    |                    |       |
| Bildirilen değer <sup>(3)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | Min.  | 10. yüzdilik dilim | 25. yüzdilik dilim | Medyan | 75. yüzdilik dilim | 90. yüzdilik dilim | Maks. |
| Ortalama <sup>(7)</sup> <sup>(8)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 0,010 | 0,019              | 0,059              | 0,25   | 1,4                | 2,9                | 15    |
| <p>(1) Veriler, standart koşullar altında (273,15 K, 101,3 kPa) su içeriğinin çıkarılmasından sonra klor soğurma ünitesinin çıkışındaki değerleri içerir.</p> <p>Tesisler genellikle periyodik izleme ile birlikte (çoğunlukla ayda iki kez, üç ayda bir ve altı ayda bir) alarm eşikleriyle (örneğin elektrokimyasal hücrelerle) göstergeleri sürekli olarak izler. Periyodik izleme için bildirilen numune alma periyotları çoğunlukla yarım saatliktir, ancak aynı zamanda anlık (tek seferlik numune) ve saatlik olanları da içermektedir.</p> <p>(2) Toplam 54 soğurma ünitesinden elde edilen veriler. Bu soğurma ünitelerinin 27'si için minimum ve maksimum değerleri içeren aralıklar, 9'u için yıllık ortalama değerler ve 18'i için her ikisi de bildirilmiştir.</p> <p>(3) Verilerin daha iyi anlaşılması için Tablo 3.1'e bakın.</p> <p>(4) 25 tesisden 26 veri. Bu tesislerden 1 tanesi farklı elektroliz üniteleri için ayrı veriler sunmuştur. <b>Ayrıca, 6 tesis tespit sınırının altında değerler, 2 tesis 0,02 mg/m<sup>3</sup>'ten düşük değerler, 3 tesis 0,1 mg/m<sup>3</sup>'ten düşük değerler, 1 tesis 0,19 mg/m<sup>3</sup>'ten düşük bir değer, 1 tesis 0,25 mg/m<sup>3</sup>'ten düşük bir değer, 2 tesis 0,3 mg/m<sup>3</sup>'ten düşük değerler, 2 tesis 0,5 mg/m<sup>3</sup>'ten düşük değerler ve 1 tesis 0,6 mg/m<sup>3</sup>'ten düşük bir değer bildirmiştir.</b></p> <p>(5) 36 tesisden 38 veri. Bu tesislerden ikisi farklı elektroliz üniteleri için ayrı veriler sunmuştur. <b>Ayrıca 1 tesis 0,1 mg/m<sup>3</sup>'ten düşük bir değer, 1 tesis 0,19 mg/m<sup>3</sup>'ten düşük bir değer, 2 tesis 0,3 mg/m<sup>3</sup>'ten düşük değerler, 1 tesis 0,5 mg/m<sup>3</sup>'ten düşük bir değer, 1 tesis 0,6 mg/m<sup>3</sup>'ten düşük bir değer ve 1 tesis 10 mg/m<sup>3</sup>'ten düşük bir değer bildirmiştir.</b></p> <p>(6) 24 tesisden 25 veri. Bu tesislerden 1 tanesi farklı elektroliz üniteleri için ayrı veriler sunmuştur. <b>Ayrıca 1 tesis 2 mg/m<sup>3</sup>'ten düşük bir değer ve 1 tesis 6 mg/m<sup>3</sup>'ten düşük bir değer bildirmiştir.</b></p> <p>(7) Yıllık ortalama değerler.</p> <p>(8) 33 tesisden 34 veri. Bu tesislerden 1 tanesi farklı elektroliz üniteleri için ayrı veriler sunmuştur. <b>Ayrıca, 1 tesis 0,13 g/t'den düşük bir değer bildirmiştir.</b></p> |       |                    |                    |        |                    |                    |       |
| Kaynak: [ 57, CAK TÇG 2012 ]                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |       |                    |                    |        |                    |                    |       |

Klor içeren diğer atık gazlar, tankların, kapların ve konteynerlerin yüklenmesi ve boşaltılmasından (hacimsel yer değiştirme) ve ayrıca acil durum havalandırmasından kaynaklanır. Bunlar sistematik olarak toplanır ve klor soğurma ünitesine yönlendirilir [ 3, Euro Chlor 2011 ].

Klor ve bileşikleri, Endüstriyel Emisyonlar Direktifi Ek II kapsamında yer almaktadır [ 77, Directive 2010/75/EU 2010 ].

#### 3.4.4.2.3 Klor dioksit

Yan reaksiyonlardan kaynaklanan az miktarda klor dioksit, klor soğurma ünitesinden yayılabilir (Bölüm 4.3.5.2). Klor soğurma ünitesinden çıkan egzozdaki kloru ölçerken, klor dioksit genellikle analitik sonuca dahil edilir (Bölüm 4.3.3.4) [ 67, Euro Chlor 2010 ].

Üç tesis, klor soğurma ünitesinden gelen artırılmamış atık gazda 9–22 mg/m<sup>3</sup>, 2–6 mg/m<sup>3</sup> ve yaklaşık 40 mg/m<sup>3</sup> 'e kadar klor dioksit konsantrasyonları bildirmiştir. Emisyon konsantrasyonları büyük ölçüde azot ve oksijen gibi yoğunlaşmayan gazların konsantrasyonlarına bağlıdır. Klor dioksit, hidrojen peroksit kullanılarak 0,4 mg/m<sup>3</sup>'ün altındaki konsantrasyonlara incek kadar uzaklaştırılabilir (Bölüm 4.3.5.2) [ 68, AkzoNobel 2007 ], [ 185, InfoMil 2011 ].

Klor ve bileşikleri, Endüstriyel Emisyonlar Direktifi Ek II kapsamında yer almaktadır [ 77, Directive 2010/75/EU 2010 ].

#### 3.4.4.2.4 Karbon tetraklorür

2011'de AB-27'deki sadece üç klor-alkali tesisi karbon tetraklorür kullanıyordu. İki tesis bu maddeyi sadece azot triklorürün ortadan kaldırılması için (Bölüm 2.6.6) ve bir tesis de hem azot triklorürün ortadan kaldırılması (Bölüm 2.6.6) hem de artık gazdan klorun geri kazanımı için (Bölüm 2.6.8) kullanıyordu [ 61, DG CLIMA 2012 ]. AB-27 ve EFTA ülkelerindeki diğer 71 klor-alkali tesisi, klor sıvılaştırma ve saflaştırma için karbon tetraklorür olmadan çalışmaya imkan tanıyan farklı bir düzene sahiptir (Bölüm 4.3.5.3).

Azot tetraklorürün ortadan kaldırılması veya artık gazdan klorun geri kazanılması için karbon tetraklorür, kapalı bir döngüde dolaştırılır. Ancak, sızıntılar yoluyla emisyonlar meydana gelebilir ve bu nedenle sistemin gaz sızdırmazlığı, düşük emisyon değerleri elde etmek için büyük önem taşır [ 17, Hollanda Bakanlığı 1998 ]. 2011 yılında, bildirilen emisyonlar, kullanım sıklığına ve kazaların oluşumuna da bağlı olarak, 0 ila 30 g CCl<sub>4</sub>/t yıllık klor kapasitesi arasında değişiyordu (Tablo 3.24).

**Tablo 3.24:** 2006'dan 2011'e kadar AB-27'deki klor-alkali tesislerinden kaynaklanan karbon tetraklorür emisyonları

| Amaç                                                                                                                                                                                                                     | g/t yıllık Cl <sub>2</sub> kapasitesi cinsinden karbon tetraklorür emisyonları <sup>(1)</sup> |             |             |             |             |             |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
|                                                                                                                                                                                                                          | Yıl                                                                                           |             |             |             |             |             |
|                                                                                                                                                                                                                          | 2006                                                                                          | 2007        | 2008        | 2009        | 2010        | 2011        |
| Azot triklorürün ortadan kaldırılması <sup>(2)</sup>                                                                                                                                                                     | 0,00 ve 3,0                                                                                   | 0,00 ve 3,0 | 0,00 ve 3,3 | 0,00 ve 2,2 | 0,00 ve 1,8 | 0,00 ve 1,5 |
| Artık gazdan klor geri kazanımı <sup>(3)</sup>                                                                                                                                                                           | 0,15 ve 10                                                                                    | 0,20 ve 6,5 | 0,18 ve 4,4 | 0,93 ve 4,4 | 4,0         | 30          |
| (1) Genellikle hesaplanan yıllık ortalama değerler.<br>(2) İki tesisten alınan veriler.<br>(3) 2006'dan 2009'a kadar iki tesisten ve 2010'dan 2011'e kadar bir tesisten alınan veriler.<br>Kaynak: [ 61, DG CLIMA 2012 ] |                                                                                               |             |             |             |             |             |

#### 3.4.4.2.5 Soğutucu akışkanlar

Klor sıvılaştırma için kullanılan soğutucu akışkanlar kapalı döngülerde dolaştırılır, ancak sızıntılar yoluyla kaçak emisyonlar meydana gelebilir. Bildirilen emisyon seviyeleri Tablo 3.25'te gösterilmektedir.

**Tablo 3.25:** 2008'den 2011'e kadar AB-27'deki klor-alkali tesislerinden kaynaklanan soğutucu gaz emisyonları

| Soğutucu                                                                                                                                                                                                       | g/üretilen t klor cinsinden emisyonlar <sup>(1)</sup> |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| HCFC-22 (R-22; klorodiflorometan) <sup>(2)</sup>                                                                                                                                                               | 1,3 ve 2 ve 2,31 ve 38,6                              |
| HFC-134a (R-134a; 1,1,1,2-tetrafloroetan) <sup>(3)</sup>                                                                                                                                                       | 2,06 ve 8                                             |
| R-410A (ağırlıkça %50,0 HFC-32, ağırlıkça %50,0 HFC-125) <sup>(4)</sup>                                                                                                                                        | 2,3                                                   |
| HFC (belirtilmemiş) <sup>(4)</sup>                                                                                                                                                                             | 1,85                                                  |
| (1) Genellikle tahmin edilen/hesaplanan yıllık ortalama değerler.<br>(2) Dört tesisten alınan veriler.<br>(3) İki tesisten alınan veriler.<br>(4) Bir tesisten alınan veriler.<br>Kaynak: [ 57, CAK TÇG 2012 ] |                                                       |

HCFC-22 gibi HCFC'lerin kullanımı genel olarak yasaktır, ancak geri kazanılmış veya geri dönüştürülmüş HCFC'ler, 31 Aralık 2014 tarihine kadar mevcut soğutma ekipmanlarının bakım veya servis işlemlerinde kullanılabilir (Bölüm 4.3.5.4) [ 78, Yönetmelik EC/1005/2009 2009 ].

### 3.4.4.3 Su emisyonları

Kurutma kulelerinden gelen sülfürik asit buharı, mum filtrelerle tutulur ve filtreler bakım için yıkandığında sülfat olarak salınabilir.

### 3.4.4.4 Atık üretimi

#### 3.4.4.4.1 Klor kurutmadan gelen kullanılmış sülfürik asit

Derişik sülfürik asit (ağırlıkça %92-98) kloru kurutmak için kullanılır (Bölüm 2.6.5). Kullanılmış sülfürik asit çoğunlukla, takviye edilmek üzere tedarikçiye iade edilir. Kullanılmış asit ayrıca proses ve atık su akışlarındaki pH değerini kontrol etmek veya fazla hipokloriti imha etmek için kullanılabilir veya bu asit kalitesini kabul edebilecek bir kullanıcıya satılabilir. Kullanılmış asit nadiren atık olur. Sülfürik asit atığı oluşumuna ilişkin bildirilen rakamlar Tablo 3.26'da özetlenmiştir.

**Tablo 3.26: 2008-2011 yılları arasında AB-27 ve EFTA ülkelerindeki klor-alkali tesislerinde sülfürik asit atığı oluşumu**

| % 100 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> olarak ifade edilen, üretilen her bir ton klor başına kg cinsinden sülfürik asit atığı <sup>(1)</sup> |                    |                    |        |                    |                    |       |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------|--------|--------------------|--------------------|-------|
| Min.                                                                                                                                       | 10. yüzdilik dilim | 25. yüzdilik dilim | Medyan | 75. yüzdilik dilim | 90. yüzdilik dilim | Maks. |
| 0                                                                                                                                          | 0                  | 0                  | 0      | 0                  | 0,25               | 12    |
| (1) Yıllık ortalama değerler. 35 tesisten 39 veri. Bu tesislerden 4 tanesi farklı elektroliz üniteleri ayrı veriler sunmuştur.             |                    |                    |        |                    |                    |       |
| Kaynak: [ 57, CAK TCG 2012 ]                                                                                                               |                    |                    |        |                    |                    |       |

Sülfürik asit tüketimi besleme gazındaki su konsantrasyonuna, soğurma sıcaklığına ve orijinal sülfürik asit konsantrasyonuna bağlıdır. Kapalı bir döngüde sülfürik asidin yeniden derişik hale getirilmesinin mümkün olduğu durumlarda, tüketim çok düşük olup üretilen her bir ton klor başına 0,1 kg'ye yakındır [ 47, De Dietrich 2011 ]. Asit tüketimi aynı zamanda klor ve asit arasındaki temas süresini optimize ederek ve taze asit konsantrasyonunu olabildiğince yüksek ve kullanılmış asit konsantrasyonunu olabildiğince düşük tutarak da azaltılabilir.

#### 3.4.4.4.2 Karbon tetraklorür

Karbon tetraklorür, NCl<sub>3</sub>'ü soğurmak veya artık gazdan kloru geri kazanmak için kullanıldığında, kirleticilerin (örneğin brom, FeCl<sub>3</sub> ve klorlu hidrokarbonlar) birikmesi nedeniyle periyodik olarak değiştirilmesi gerekir. Uzaklaştırılan karbon tetraklorür, ozon tabakasını incelten maddelere ilişkin yönetmelik [ 78, Yönetmelik EC/1005/2009 2009 ] hükümleri uyarınca geri dönüştürülür, geri kazanılır veya imha edilir.

#### 3.4.4.4.3 Ağartıcı

Bir klor-alkali tesisinin normal çalışması sırasında üretilen ağartıcı satılabilir veya sahada kullanılabilir. Ağartıcı üretim biriminde kısa bir süre içinde büyük miktarda klor kullanılması gerektiğinde (örneğin ekipmanın arızalanması nedeniyle klor salınması durumunda), üretilen ağartıcı genellikle istenen ürün özelliklerini karşılamaz. Bu durumda, 'spesifikasyon dışı' ağartıcı sahada imha edilir ve atık su ile boşaltılır ya da uzaklaştırılır ve başka bir yerde işlenir. Ayrıca, bazı AB Üye Devletlerinde olduğu gibi, saha içi veya saha dışı talep yetersiz olduğunda normal ağartıcı da imha edilir.

### 3.4.5 Sodyum ve potasyum hidroksit işlemeden kaynaklanan emisyonlar ve atık oluşumu

Diyafram hücreli tesislerde, istenen konsantrasyon buysa, üretilen ağırlıkça %50 kostik soda çözeltisinin bir tonu başına yaklaşık dört ton su buharlaştırılmalıdır. Tuzlu su saflaştırma işlemi sırasında sodyum sülfat uzaklaştırılmazsa, buharlaştırıcılardan geri kazanılan tuz, tuzlu suda sülfat birikimini önlemek için genellikle yeniden kristalize edilir. Tuz yeniden kristalize edilirse atık su ayrıca sodyum sülfatlar da içerecektir. Atık suda paslanmaz çelik ekipmanlardan belirli bir dereceye kadar çözünebilen demir ve nikel ile birlikte boruların ve diğer ekipmanların korozyonu nedeniyle önemli seviyelerde bakır da bulunabilir. Ayrıca, nikelin varlığı, elektrolitik hücrelerde aktif katotların kullanılmasıyla ilgili olabilir. Bu metaller, filtreleme ve/veya elektrokimyasal indirgeme yoluyla kostikten uzaklaştırılır. Filtrelerin veya indirgeme katotlarının yenilenmesi, daha fazla arıtma gerektirebilecek seviyelerde demir ve nikel içerebilen asitli bir atık su akışı oluşturur. Diyafram hücreli tesislerde kostik işlemeden kaynaklanan bildirilmiş sülfat ve ağır metal emisyonları sırasıyla Bölüm 3.4.3.3.2 ve 3.4.3.3.6'da yer almaktadır.

Membran hücreli tesislerdeki kostik buharlaştırıcılardan gelen atık su, kostik soda çözeltisi içerir ve hemen hemen hiç tuz veya sodyum sülfat içermez. Genellikle geri dönüştürülür. Cıva hücreli tesislerde, ayrıştırıcıdan çıkan kostik soda zaten ağırlıkça %50'lik bir derişime sahiptir.

Kostik çözelti daha sonra filtrelenir. Membran ve diyafram hücreli tesislerde, filtreler, demir hidroksit ve diğer metal hidroksitlerin çözünmesine neden olan zayıf bir asit çözeltisi ile yıkanabilir. Çoğu klor-alkali tesisi, askıda katı maddeleri ve serbest kloru kısmen gideren bir fiziko-kimyasal atık su arıtma ünitesine sahip olduğundan, çıkış suyu genellikle deşarj edilir.

Cıva hücreli tesislerde, kostik hemen hemen hiç tuz safsızlığı içermez, ancak cıva içerir. Kostik soda normal şartlarda, kullanılmadan önce cıvanın giderilmesi için aktif karbon ile filtrelenir. Bu cıva giderimiyle ilgili emisyonlar ve atık oluşumu, sırasıyla Bölüm 3.5.6.3.3 ve 3.5.9.3'te açıklanmıştır.

### 3.4.6 Hidrojen işlemeden kaynaklanan emisyonlar

Tüm elektrolitik proseslerde üretilen hidrojen, soğutma yoluyla uzaklaştırılan ve geri dönüştürülen veya diğer atık su akışları ile arıtılan az miktarda su buharı, sodyum hidroksit ve tuz içerir. Ancak, cıva hücreli tesislerde, ayrıştırıcıdan çıkan hidrojen, cıva ile hemen hemen doyurulur; bu, hava emisyonlarına yol açabilir ve emisyon seviyeleri kullanılan arıtma tekniklerine bağlı olacaktır (Bölüm 3.5.6.3.4).

2010 yılında AB-27 ve EFTA ülkelerindeki klor-alkali tesisleri tarafından üretilen hidrojenin ortalama olarak yaklaşık %10'u atmosfere salınmıştır [ 8, Euro Chlor 2011 ]. Tesislere tek tek bakıldığında, salınan hidrojenin oranı %0 ile yaklaşık %53 arasında değişmektedir (Tablo 3.27). Salınan hidrojenin yüksek oranları, hidrojen kullanımı için imkanların olmaması (müşteri olmaması ve buhar için sadece sınırlı ihtiyaç olması) nedeniyle genellikle izole cıva hücreli tesislerle ilgilidir [ 3, Euro Chlor 2011 ].

**Tablo 3.27: 2010 yılında AB-27 ve EFTA ülkelerindeki klor-alkali santrallerinden salınan hidrojen emisyonunun oranı**

| Salınan hidrojenin oranı <sup>(1)</sup> |                    |                    |        |                    |                    |       |
|-----------------------------------------|--------------------|--------------------|--------|--------------------|--------------------|-------|
| Min.                                    | 10. yüzdilik dilim | 25. yüzdilik dilim | Medyan | 75. yüzdilik dilim | 90. yüzdilik dilim | Maks. |
| %0                                      | %0                 | %2                 | %9     | %18                | %36                | %53   |
| (1) 64 tesisten alınan veriler.         |                    |                    |        |                    |                    |       |
| Kaynak: [ 186, Euro Chlor 2011 ]        |                    |                    |        |                    |                    |       |

### 3.4.7 Normalden farklı çalışma koşullarındaki emisyonlar

#### 3.4.7.1 Çalıştırma ve durdurma işlemleri sırasındaki emisyonlar

Çalıştırma ve durdurma işlemleri genellikle hidrojen emisyonlarının artmasına yol açar. Bunun nedeni, tesisin durdurulması sırasında patlayıcı gaz karışımlarının oluşmasını önlemek için hidrojen şebekesinin ilgili bölümlerinin azot ile yıkanmasıdır. Dolayısıyla, çalıştırma sırasında üretilen hidrojen genellikle kullanım amacı için gerekli saflığa sahip değildir [118, Solvay 2011].

Benzer şekilde tesisin çalıştırılması sırasında üretilen klor da genellikle kullanım amacı için yeterli kalitede değildir ve bu nedenle tamamen klor soğurma ünitesine aktarılır. Bazı tesisler, bu çalıştırma aşamaları sırasında soğurma ünitesinden hafif artan klor emisyonu bildirmektedir [118, Solvay 2011].

Klor-alkali tesisleri, bakım faaliyetlerini yürütmek için tipik olarak yılda bir kez bir haftalık bir süre boyunca durdurulur. Çalıştırma aşaması tipik olarak bir saat sürer.

#### 3.4.7.2 Olaylar ve kazalar sırasındaki emisyonlar

Klor toksik olarak sınıflandırılmaktadır [76, Yönetmelik EC/1272/2008 2008]. Serbest bırakılırsa çevre ve insan sağlığı için ciddi tehditler oluşturabilir. Klorun 10 t veya daha fazla miktarda bulunduğu klor-alkali tesisleri, Seveso II ve Seveso III Direktiflerinin kapsamına girer. Seveso II Direktifi 1 Haziran 2015'ten itibaren yürürlükten kaldırılmıştır [280, Seveso II Direktifi (96/82/EC) 1996], [338, Direktif 2012/18/EU 2012].

Olaylardan ve kazalardan kaynaklanan emisyonlar süresizdir, ancak yine de bir klor-alkali tesisinin genel emisyonlarına önemli ölçüde katkıda bulunabilir. Kaçak klor ve cıva emisyonları sırasıyla Bölüm 3.4.3.2 ve 3.5.6'da açıklanmıştır. Daha büyük ölçekte klorun söz konusu olduğu bazı olay ve kaza örnekleri aşağıda listelenmiştir.

- 2009 yılında, Fransa'daki bir klor-alkali tesisinde arızalı bir conta nedeniyle bir miktar klor salındı [80, Engel 2011].
- 2004 yılında Hollanda'da planlı bakım sırasında büyük bir kaza meydana geldi. Bir kızılötesi ısıtıcı, bir genleşme borusundaki sıvı kloru 140 °C'nin üzerinde ısıtarak klorlu demir yangınına neden oldu. Genleşme borusunun yaklaşık 35 cm'si yandı ve 1500 l sıvı klor açığa çıktı. Kişisel yaralanma bildirilmedi. Güneydoğudan esen rüzgarlar bulutu limana ve komşu kasabaya doğru savurdu. Birkaç kişi (hem sahada hem de limanda) hafif tahriş bildirdi [81, eMARS 2011].
- 2002'de Çek Cumhuriyeti'ndeki büyük bir sel, sıvı klor depolama tanklarının bulunduğu bir klor-alkali tesisinin acil durum saklama depolarının sular altında kalmasına neden oldu. Konteynerler, sel sularının gücüyle kalktı ve bu da boruların patlamasına ve tank soketinin ayrılmasına neden oldu. Toplamda 80,481 t klor havaya ve suya salındı. Tesis çevresindeki hava izleme sonuçlarına göre, klor derişimi kanuni sınırlara ulaşmadı [81, eMARS 2011].

#### 3.4.7.3 Hizmetten çıkarma sırasındaki emisyonlar

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

### 3.4.8 Gürültü emisyonları

Gürültü emisyonları kimya sektöründe yaygın olarak kullanılan ekipmanlardan kaynaklanır ve dolayısıyla klor-alkali imalat endüstrisine özgü değildir. Gürültü emisyonlarının başlıca kaynakları arasında şunlar yer almaktadır [57, CAK TÇG 2012 ]:

- boşaltma ve yükleme için kullanılan kamyonlar (örneğin tuz);
- trafo ve redresörler;
- pompalar (örneğin tuzlu su devresi, soğutma suyu);
- motorlar;
- kontrol valfleri;
- delikli diskler;
- fanlar (örneğin hücre odası havalandırması, hidrojen emisyonu);
- kompresörler (örneğin klor, hidrojen, soğutucu akışkan);
- santrifüjler (örneğin, diyafram hücreli tesislerde kostik buharlaştırma ünitesi);
- soğutma makineleri;
- ortamın boru hatlarında ve diğer sistemlerde optimal boyutlar olmadan taşınması;
- demir yolları dahil olmak üzere saha içindeki ve yakınındaki ulaşım faaliyetleri;
- proses ekipmanlarının temizlenmesi (örneğin hücrelerin mekanik

temizliği). Klor-alkali tesislerinden bildirilen gürültü emisyonları Tablo

3.28'de gösterilmektedir.

**Tablo 3.28: 2008-2011 yılları arasında AB-27 ve EFTA ülkelerindeki klor-alkali tesislerinden kaynaklanan gürültü emisyonları**

| Gürültü emisyonunun kaynağı                                                                                                                                   | Ölçüm noktası                          | dB cinsinden gürültü seviyesi                |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------------|
| Tüm tesis                                                                                                                                                     | Saha sınırları dışında                 | 32–35 <sup>(1)</sup><br>41–48 <sup>(2)</sup> |
| Redresör ve trafo                                                                                                                                             | BV                                     | 78,2                                         |
| Tuz depolama                                                                                                                                                  | Konveyör                               | 85,1–95,7                                    |
| Tuzlu su filtreleme                                                                                                                                           | BV                                     | 76,1                                         |
| Tuzlu su pompası                                                                                                                                              | BV                                     | 76,7–89,6                                    |
| Tuzlu su karıştırıcı                                                                                                                                          | BV                                     | 83,4–83,9                                    |
| Hücre odası                                                                                                                                                   | Bina içindeki elektrolizörler arasında | 80,5                                         |
|                                                                                                                                                               | Çatı                                   | 64,0                                         |
|                                                                                                                                                               | Zemin kat, bina dışında                | 77,5                                         |
| Klor sıkıştırma                                                                                                                                               | Pencere                                | 71,5                                         |
|                                                                                                                                                               | Kapalı bina içinde                     | ≤ 85                                         |
|                                                                                                                                                               |                                        | 92,1<br>93                                   |
| Hidrojen sıkıştırma                                                                                                                                           | Bina içinde                            | 88<br>90                                     |
| Hava sıkıştırma                                                                                                                                               | Kapalı bina içinde                     | 70,4                                         |
| Sodyum hidroksit deriştirme pompaları                                                                                                                         | BV                                     | 88                                           |
| Kostik buharlaştırma ünitesinde santrifüj                                                                                                                     | Kapalı bina içinde                     | 86,0                                         |
| Sülfat kurutma                                                                                                                                                | Kapalı bina içinde                     | 74,6                                         |
| Cıva damıtma                                                                                                                                                  | Pencere                                | 74,4–86,7                                    |
| Pompa istasyonu soğutma kuleleri                                                                                                                              | Kapalı bina içinde                     | 92,4                                         |
| (1) Gece boyunca emisyon sınır değeri 40 dB(A).<br>(2) 30 dakika süren gündüz ve gece ölçümleri. Not: BV =<br>Bilgi verilmedi.<br>Kaynak: [57, CAK TÇG 2012 ] |                                        |                                              |

2002/49/EC Direktifi, çevresel gürültünün değerlendirilmesi ve yönetimi ile ilgiliyken [ 148, Direktif 2002/49/EC 2002 ] 2003/10/EC Direktifi ise çalışanların gürültüye karşı korunması için maruz kalma sınırı ve maruz kalma eylem değerlerini belirler [ 149, Direktif 2003/10/EC 2003 ].



### 3.5 Cıva hücreli tesislerin emisyon ve tüketim seviyeleri ve atık üretimi

#### 3.5.1 Genel bakış

Cıva emisyonları ve tüketiminin yanı sıra cıva ile kontamine olmuş atık üretimi, cıva hücresi tekniğine özgüdür. Cıva, kimyasal proses içinde tutulur ve geri dönüştürülür. Bununla birlikte, proses özelliklerinden dolayı havaya ve suya cıva emisyonları salınır ve bir miktar cıva atık yoluyla prosesi terk eder. Başta kostik soda ve daha az ölçüde hidrojen olmak üzere ürünler, belirli miktarlarda cıva içerir ve kullanılmadan veya satılmadan önce arıtmaya tabi tutulur. Klordaki cıva seviyesi ise neredeyse sıfırdır ve bu ürün için cıva giderme işlemi uygulanmamaktadır. Bir tesisin hizmetten çıkarılması veya membran hücresi tekniğine dönüştürülmesi sırasında bazı emisyonlar meydana gelir.

Bir denge kurma girişimi, genellikle cıva girdileri ve çıktıları arasında pozitif veya negatif bir farkın ortaya çıkmasına neden olur. Bu sorun özellikle Bölüm 3.5.10'da ele alınmaktadır.

#### 3.5.2 Hücrelerdeki cıva

Ocak 2013 itibarıyla, AB-27 ve EFTA ülkelerinde cıva hücresi tekniğine dayalı toplam klor üretim kapasitesi 3,27 Mt/y idi [ 9, Euro Chlor 2013 ]. Aralık 2012 itibarıyla, hücrelerde toplam 6.053 ton metalik cıva bulunmaktaydı ve 1.005 ton metalik cıva da ek kullanım için stok olarak veya ilgili cıva hücre ünitesinin faaliyeti sona erdikten sonra atık olarak sahadaki tesislerde depolanıyordu ( Tablo 3.29) [ 82, Euro Chlor 2013 ].

Tablo 3.29: Aralık 2012'de AB-27 ve EFTA ülkelerindeki cıva hücreli tesislerin sahalarındaki metalik cıva miktarları

| Euro Klor No. | Ülke | Şirket                 | Saha                 | kt/yıl cinsinden klor üretim kapasitesi | t cinsinden hücrelerde kullanılan cıva | t cinsinden tesiste depolanan cıva | t cinsinden sahadaki toplam cıva | kg Hg/t yıllık klor kapasitesi cinsinden hücrelerdeki cıva |
|---------------|------|------------------------|----------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------------------------------|
| 3             | BE   | Solvin                 | Antwerp-Lillo        | 180 <sup>(1)</sup>                      | 260,92                                 | 9,87                               | 270,79                           | 1,45                                                       |
| 3             | BE   | Solvin                 | Antwerp-Zandvliet    | 110                                     | 184,91                                 | 8,70                               | 193,61                           | 1,68                                                       |
| 5             | BE   | INEOS KlorViniller     | Tessenderlo          | 205                                     | 282,50                                 | 0,00                               | 282,50                           | 1,38                                                       |
| 6             | CZ   | Spolana                | Neratovice           | 135                                     | 214,47                                 | 0,75                               | 215,22                           | 1,59                                                       |
| 7             | CZ   | Spolchemie             | Ústí nad Labem       | 61                                      | 133,47                                 | 17,96                              | 151,43                           | 2,19                                                       |
| 8             | FI   | AkzoNobel              | Oulu                 | 40                                      | 53,65                                  | 0,60                               | 54,25                            | 1,34                                                       |
| 10            | FR   | PPChemicals            | Thann                | 72                                      | 124,51                                 | 20,66                              | 145,16                           | 1,73                                                       |
| 13            | FR   | Arkema                 | Jarrie               | 73                                      | 176,27                                 | 33,50                              | 209,77                           | 2,41                                                       |
| 14            | FR   | Kem One                | Lavéra               | 166                                     | 274,00                                 | 24,00                              | 298,00                           | 1,65                                                       |
| 17            | FR   | PC Harbonnières        | Harbonnières         | 23                                      | 26,25                                  | 0,04                               | 26,29                            | 1,14                                                       |
| 18            | FR   | Solvay                 | Tavaux               | 240 <sup>(1)</sup>                      | 106,77                                 | 403,04                             | 509,81                           | 0,44                                                       |
| 19            | FR   | PC Loos                | Loos                 | 18                                      | 40,40                                  | 1,73                               | 42,13                            | 2,24                                                       |
| 20            | DE   | BASF                   | Ludwigshafen         | 170                                     | 733,77                                 | 72,20                              | 805,97                           | 2,72                                                       |
| 23            | DE   | Bayer Material Science | Uerdingen            | 130 <sup>(1)</sup>                      | 0,00                                   | 67,80                              | 67,80                            | U                                                          |
| 29            | DE   | AkzoNobel              | Ilbenbüren           | 125                                     | 175,66                                 | 0,00                               | 175,66                           | 1,41                                                       |
| 31            | DE   | Evonik Industries      | Lülsdorf             | 137                                     | 351,75                                 | 36,99                              | 388,74                           | 2,57                                                       |
| 32            | DE   | INEOS KlorViniller     | Wilhelmshaven        | 149                                     | 175,50                                 | 3,00                               | 178,50                           | 1,18                                                       |
| 33            | DE   | AkzoNobel              | Frankfurt            | 167                                     | 238,00                                 | 33,00                              | 271,00                           | 1,43                                                       |
| 38            | EL   | Hellenic Petroleum     | Selanik              | 40                                      | 47,12                                  | 0,00                               | 47,12                            | 1,18                                                       |
| 39            | HU   | Borsodchem             | Kazincbarcika        | 131                                     | 214,49                                 | 13,05                              | 227,54                           | 1,64                                                       |
| 50            | IT   | Tessenderlo Chemie     | Pieve Vergonte       | 42                                      | 79,23                                  | 0,00                               | 79,23                            | 1,89                                                       |
| 58            | PL   | PCC Rokita             | Brzeg Dolny          | 77                                      | 280,74                                 | 0,46                               | 281,20                           | 3,65                                                       |
| 63            | SK   | Fortischem             | Nováky               | 76                                      | 101,50                                 | 0,00                               | 101,50                           | 1,34                                                       |
| 64            | ES   | Ercros                 | Palos de la Frontera | 48                                      | 72,52                                  | 6,38                               | 78,90                            | 1,51                                                       |
| 66            | ES   | Ercros                 | Vilaseca             | 135                                     | 208,19                                 | 0,00                               | 208,19                           | 1,54                                                       |
| 68            | ES   | Elnosa                 | Lourizán             | 34                                      | 65,68                                  | 1,95                               | 67,63                            | 1,93                                                       |
| 69            | ES   | Ercros                 | Flix                 | 115                                     | 336,68                                 | 0,00                               | 336,68                           | 2,93                                                       |
| 70            | ES   | Química del Cinca      | Monzón               | 31                                      | 55,60                                  | 3,41                               | 59,02                            | 1,79                                                       |
| 71            | ES   | Hispavic               | Martorell            | 218                                     | 249,98                                 | 10,01                              | 260,00                           | 1,15                                                       |

| Euro Klor No.                                                                                                                                                                  | Ülke | Şirket             | Saha           | kt/yıl cinsinden klor üretim kapasitesi | t cinsinden hücrelerde kullanılan cıva | t cinsinden tesiste depolanan cıva | t cinsinden sahadaki toplam cıva | kg Hg/t yıllık klor kapasitesi cinsinden hücrelerdeki cıva |      |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|--------------------|----------------|-----------------------------------------|----------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------------------------------|------|
| 72                                                                                                                                                                             | ES   | Solvay             | Torrelavega    | 63                                      | 122,94                                 | 1,38                               | 124,32                           | 1,95                                                       |      |
| 75                                                                                                                                                                             | SE   | INEOS KlorViniller | Stenungsund    | 120                                     | 157,32                                 | 8,34                               | 165,66                           | 1,31                                                       |      |
| 77                                                                                                                                                                             | CH   | CABB               | Pratteln       | 27                                      | BV                                     | BV                                 | BV                               | BV                                                         |      |
| 82                                                                                                                                                                             | UK   | INEOS KlorViniller | Runcorn        | 277                                     | 357,53                                 | 222,48                             | 580,01                           | 1,29                                                       |      |
| 91                                                                                                                                                                             | RO   | Oltchim            | Râmnicu Vâlcea | 186                                     | 151,00                                 | 4,00                               | 155,00                           | 0,81                                                       |      |
| Tüm tesisler                                                                                                                                                                   |      |                    |                |                                         | 6.053                                  | 1.005                              | 7.058                            | Minimum                                                    | 0,44 |
|                                                                                                                                                                                |      |                    |                |                                         |                                        |                                    |                                  | 10. yüzdelik dilim                                         | 1,15 |
|                                                                                                                                                                                |      |                    |                |                                         |                                        |                                    |                                  | 25. yüzdelik dilim                                         | 1,32 |
|                                                                                                                                                                                |      |                    |                |                                         |                                        |                                    |                                  | Medyan                                                     | 1,57 |
|                                                                                                                                                                                |      |                    |                |                                         |                                        |                                    |                                  | Ortalama                                                   | 1,70 |
|                                                                                                                                                                                |      |                    |                |                                         |                                        |                                    |                                  | 75. yüzdelik dilim                                         | 2,13 |
|                                                                                                                                                                                |      |                    |                |                                         |                                        |                                    |                                  | 90. yüzdelik dilim                                         | 2,74 |
|                                                                                                                                                                                |      |                    |                |                                         |                                        |                                    |                                  | Maksimum                                                   | 3,65 |
| (1) Tesis, 2012 yılında membran hücreli bir tesise dönüştürülmüştür.<br>Not: U = uygulanamaz; BV = bilgi verilmedi.<br>Kaynak: [ 9, Euro Chlor 2013 ], [ 82, Euro Chlor 2013 ] |      |                    |                |                                         |                                        |                                    |                                  |                                                            |      |

### 3.5.3 Klor kapasitesi başına mevcut rakamların raporlanması

Cıva çıktıları ile ilgili rakamlar, sektör tarafından gerçek üretimden ziyade klor kapasitesi bazında ifade edilmekte ve raporlanmaktadır. Bu, cıva hücreli klor-alkali sektörüne oldukça özgüdür. Elektrolitik prosesin doğası gereği, cıva emisyonları üretimle doğrusal bir şekilde bağlantılı değildir. Emisyonların çoğu, mutlak miktarın esas olarak küçük sızıntılara veya kazara yaşanan kayıplara ve çoğunlukla üretim hızından bağımsız olan binanın geçmiş kirlenmişlik durumuna bağlı olduğu hücre odasından kaynaklanmaktadır. Emisyonlar, ekipmanlara, tesis tasarımına, bakım gereksinimlerine, hücre ve ayırıştırıcının basıncına ve sıcaklığına çok daha fazla bağlıdır [ 83, Euro Chlor 2010 ].

Ancak, hücrelerin yarısı kapatılırsa, klor kapasitesi başına rakamların raporlanmasının uygun olmayacağı varsayılabilir. Sektör, bunun genellikle böyle olmadığını ileri sürmek için iki ana neden sunar. Bunlardan birincisi ekonomik, ikincisi tekniktir. Ekonomik nedenlerden ötürü, bir tesis her zaman tüm hücrelerini çalıştırmayı tercih edecektir, çünkü bu maliyetleri en aza indiren, en ucuz işletme biçimidir. Bu durum, özellikle elektrik tarifelerinin yıl boyunca, hatta aynı gün içinde büyük ölçüde değişebileceği İspanya veya Birleşik Krallık gibi ülkeler için geçerlidir. Daha düşük akım yoğunluklarında işletim, hücreleri kapatmaktan daha ucuzdur. Verilen ikinci sebep, elektrik devresinin tasarımıdır. Redresör belirli bir voltaj için uygundur ve elektrikli ekipmanlar, özellikle diyafram ve cıva hücresi tekniklerinin veya cıva ve membran hücresi tekniklerinin bir kombinasyonunu kullanan tesisler için voltaj düşüşünü desteklemeyebilir.

Sektör ayrıca tesis bazında üretim rakamlarının 'rekabetçilik nedenleriyle' gizli veriler olduğunu bildirmektedir.

Yukarıda açıklananın aksine, cıva emisyonlarının küçük bir kısmı gerçekten de üretim hızına bağlıdır. Örneğin, ürünler veya tuzlu su tahliyesi yoluyla emisyonlar doğrudan üretimle bağlantılıdır [ 83, Euro Chlor 2010 ]. Ayrıca, akım yoğunlukları ve dolayısıyla üretim hızları ile bakım sıklıkları ve ilgili emisyonlar da artar.

Cıva dışındaki kirleticilerin emisyonları esas olarak üretim hızına bağlıdır ve bu nedenle tercihen fiili üretim bazında ifade edilmelidir.

### 3.5.4 Cıva tüketimi

Bildirilen cıva tüketimi, 2,6 ila 10,9 g/t yıllık klor kapasitesi arasında değişmektedir [ 75, COM 2001 ].

### 3.5.5 Genel cıva emisyonları ve atık oluşumu

2013 yılında AB-27 ve EFTA ülkelerindeki klor-alkali tesislerinden kaynaklanan cıva emisyonları ve atık üretimi Tablo 3.30'da özetlenmiştir. Bu rakamlar sonraki bölümlerde daha ayrıntılı olarak ele alınacaktır.

Şekil 3.4'te, 1977'den 1998'e kadar Batı Avrupa'daki (OSPAR ülkeleri) tüm klor-alkali tesislerinden kaynaklanan toplam emisyonların ağırlıklı ortalamaları ve Şekil 3.5'te 1995'ten 2013'e kadar AB-27 ve EFTA ülkelerindeki bu değerler gösterilmektedir. OSPAR ülkeleri için, emisyonlar 1977'den 1995'e yaklaşık %92 azalırken, AB-27 ve EFTA ülkeleri için emisyonlar 1995'ten 2013'e yaklaşık %74 azalmıştır. Gözlemlenen düşüşler, tesislerin emisyonlarının azaltılmasından kaynaklanmaktadır. Ancak, ağırlıklı ortalama, ortalamadan daha yüksek veya daha düşük emisyonlu tesislerin durdurulması veya dahil edilmesinden de etkilenebilir. Örneğin, 2008'den 2009'a kadar olan hafif artış, 2009'da ilk kez hesaplamalara dahil edilen cıva kaynaklı yüksek su emisyonu salan bir tesisten kaynaklanmaktadır. Aksi takdirde, toplam emisyonların ağırlıklı ortalaması 0,81 g Hg/t yıllık klor kapasitesi düzeyine düşecekti.

Cıva emisyonları ve bertaraf edilen atıklardaki cıva için bildirilen rakamlar, aşağıdakiler gibi çeşitli faktörlerden kaynaklanan bazı belirsizliklere tabidir [97, Concorde 2006 ]:

- hava emisyonlarının yoğunluğunun yaygın emisyon olması;
- bu yaygın emisyonların zamansal değişimleri;
- cıva ile kontamine atıkların homojen olmaması;
- izleme tekniği ile ilgili ölçüm belirsizliği;
- hücre odasındaki hava akışının ölçümü ile ilgili belirsizlik;
- uygulamalı izleme tekniklerindeki farklılıklar.

Cıva hücreli tesislerden kaynaklanan cıva emisyonlarıyla ilgili hemen hemen tüm mevcut veriler sektör tarafından sağlanmaktadır. Bu veriler, ulusal otoriteler ve OSPAR ve UNEP gibi uluslararası kuruluşlar tarafından geniş çapta kabul görmektedir. Bazı AB Üye Devletlerinde düzenli denetimler yapılsa da bu emisyon verileri genellikle yayımlanmamaktadır. Bunun dışında araştırma projeleri ile bazı emisyon verileri elde edilmiştir.

Örnek olarak, 2002/2003'te şu üç cıva hücreli tesiste toplam altı tane haftalık ölçüm gerçekleştiren, AB tarafından finanse edilen EMECAP (Avrupa'daki Klor-Alkali Tesislerinin Cıva Emisyonu) projesi gösterilebilir: Bohus'taki (İsveç) AkzoNobel tesisi, klor kapasitesi 100 kt/yıl; Rosignano'daki (İtalya) Solvay tesisi, klor kapasitesi 125 kt/yıl ve Tarnów'daki (Polonya) Zakłady Azotowe tesisi, 43 kt/yıl klor kapasitesi ([107, Euro Chlor 2006 ]) tarafından bildirilen tesis kapasiteleri). Çalışmada, kış veya yaz aylarında ve farklı tesislerde ölçülen hava emisyonlarında büyük farklılıklar olduğu gösterilmiştir. Ayrıca, cıva emisyonlarının güçlü bir şekilde rüzgar hızına bağlı olduğu bulunmuştur. Toplam cıva emisyonları için ortalama değerler, İsveç'teki tesiste kış çalışması sırasında 6 g/s ile İtalya'daki tesiste yaz çalışması sırasında 54 g/s değerleri arasında değişiyordu [100, Grönlund et al. 2005 ], [102, EMECAP 2004 ]. Emisyonlar Tablo 3.31'de özetlenmiş ve Euro Chlor tarafından sağlanan verilerle karşılaştırılmıştır.

Tablo 3.30: 2013 yılında cıva hücreli tesislerden kaynaklanan cıva emisyonları

| Euro Klor No. | Ülke | Şirket             | Saha                 | kt/yıl cinsinden ilgili klor üretim kapasitesi <sup>(1)</sup> | g Hg/t yıllık klor kapasitesi cinsinden ürünlerden kaynaklanan emisyonlar | g Hg/t yıllık klor kapasitesi cinsinden suya salınan emisyonlar | g Hg/t yıllık klor kapasitesi cinsinden havaya salınan emisyonlar | g Hg/t yıllık klor kapasitesi cinsinden bertaraf edilen atıktaki cıva | g Hg/t yıllık klor kapasitesi cinsinden toplam emisyonlar (ürünler + su + hava) |
|---------------|------|--------------------|----------------------|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| 3             | BE   | Solvin             | Antwerp-Zandvliet    | 110                                                           | 0,02                                                                      | 0,01                                                            | 0,43                                                              | 0,03                                                                  | 0,46                                                                            |
| 5             | BE   | INEOS KlorViniller | Tessenderlo          | 205                                                           | 0,02                                                                      | 0,01                                                            | 0,61                                                              | 1                                                                     | 0,64                                                                            |
| 6             | CZ   | Spolana            | Neratovice           | 135                                                           | 0,08                                                                      | 0,13                                                            | 0,32                                                              | 0,87                                                                  | 0,53                                                                            |
| 7             | CZ   | Spolchemie         | Ústí nad Labem       | 61                                                            | 0,04                                                                      | 0,13                                                            | 0,55                                                              | 10,3                                                                  | 0,72                                                                            |
| 8             | FI   | AkzoNobel          | Oulu                 | 40                                                            | 0,06                                                                      | 0,04                                                            | 1,12                                                              | 0                                                                     | 1,22                                                                            |
| 10            | FR   | PPChemicals        | Thann                | 72                                                            | 0,07                                                                      | 0,02                                                            | 0,8                                                               | 194,35                                                                | 0,89                                                                            |
| 13            | FR   | Arkema             | Jarrie               | 101                                                           | 0,01                                                                      | 0,25                                                            | 0,48                                                              | 0,05                                                                  | 0,74                                                                            |
| 14            | FR   | Kem One            | Lavéra               | 166                                                           | 0,04                                                                      | 0,09                                                            | 0,51                                                              | 0,03                                                                  | 0,64                                                                            |
| 17            | FR   | PC Harbonnières    | Harbonnières         | 23                                                            | 0,15                                                                      | 0                                                               | 0,75                                                              | 36,04                                                                 | 0,90                                                                            |
| 19            | FR   | PC Loos            | Loos                 | 18                                                            | 0,13                                                                      | 0,06                                                            | 0,68                                                              | 0,23                                                                  | 0,87                                                                            |
| 20            | DE   | BASF               | Ludwigshafen         | 170                                                           | 0,03                                                                      | 0,01                                                            | 0,6                                                               | 128,67                                                                | 0,64                                                                            |
| 29            | DE   | AkzoNobel          | Ibbenbüren           | 125                                                           | 0,05                                                                      | 0                                                               | 0,41                                                              | 0,14                                                                  | 0,46                                                                            |
| 31            | DE   | Evonik Industries  | Lülsdorf             | 137                                                           | 0,06                                                                      | 0,07                                                            | 0,5                                                               | 24,72                                                                 | 0,63                                                                            |
| 32            | DE   | INEOS KlorViniller | Wilhelmshaven        | 81                                                            | 0,02                                                                      | 0                                                               | 0,39                                                              | 29,37                                                                 | 0,41                                                                            |
| 33            | DE   | AkzoNobel          | Frankfurt            | 167                                                           | 0,08                                                                      | 0,02                                                            | 0,8                                                               | 0                                                                     | 0,90                                                                            |
| 38            | EL   | Hellenic Petroleum | Selanik              | 37                                                            | 0,14                                                                      | 0,03                                                            | 0,25                                                              | 3,45                                                                  | 0,42                                                                            |
| 39            | HU   | Borsodchem         | Kazincbarcika        | 131                                                           | 0,11                                                                      | 0,06                                                            | 0,62                                                              | 0,01                                                                  | 0,79                                                                            |
| 50            | IT   | Tessenderlo Chemie | Pieve Vergonte       | 42                                                            | 0,1                                                                       | 0                                                               | 0,5                                                               | 2,35                                                                  | 0,60                                                                            |
| 58            | PL   | PCC Rokita         | Brzeg Dolny          | 78 <sup>(2)</sup>                                             | 0,11 <sup>(2)</sup>                                                       | 0,82 <sup>(2)</sup>                                             | 0,74 <sup>(2)</sup>                                               | 12,74 <sup>(2)</sup>                                                  | 1,67 <sup>(2)</sup>                                                             |
| 63            | SK   | Fortischem         | Nováky               | BV                                                            | BV                                                                        | BV                                                              | BV                                                                | BV                                                                    | BV                                                                              |
| 64            | ES   | Ercros             | Palos de la Frontera | 47                                                            | 0,02                                                                      | 0,01                                                            | 0,4                                                               | 16,43                                                                 | 0,43                                                                            |
| 66            | ES   | Ercros             | Vilaseca             | 135                                                           | 0,03                                                                      | 0,06                                                            | 0,41                                                              | 15,75                                                                 | 0,50                                                                            |
| 68            | ES   | Elnosa             | Lourizán             | 34                                                            | 0,06                                                                      | 0,01                                                            | 0,4                                                               | 10,75                                                                 | 0,47                                                                            |
| 69            | ES   | Ercros             | Flix                 | 88                                                            | 0,02                                                                      | 0,02                                                            | 0,3                                                               | 11,49                                                                 | 0,34                                                                            |
| 70            | ES   | Química del Cinca  | Monzón               | 31                                                            | 0,1                                                                       | 0,01                                                            | 0,61                                                              | 36,64                                                                 | 0,72                                                                            |
| 71            | ES   | Hispavic           | Martorell            | 218                                                           | 0,04                                                                      | 0,03                                                            | 0,36                                                              | 4,25                                                                  | 0,43                                                                            |
| 72            | ES   | Solvay             | Torrelavega          | 63                                                            | 0,11                                                                      | 0,05                                                            | 0,42                                                              | 3,35                                                                  | 0,58                                                                            |
| 75            | SE   | INEOS KlorViniller | Stenungsund          | 120                                                           | 0,01                                                                      | 0                                                               | 0,14                                                              | 0                                                                     | 0,15                                                                            |

| Euro Klor No. | Ülke | Şirket             | Saha           | kt/yıl cinsinden ilgili klor üretim kapasitesi <sup>(1)</sup> | g Hg/t yıllık klor kapasitesi cinsinden ürünlerden kaynaklanan emisyonlar | g Hg/t yıllık klor kapasitesi cinsinden suya salınan emisyonlar | g Hg/t yıllık klor kapasitesi cinsinden havaya salınan emisyonlar | g Hg/t yıllık klor kapasitesi cinsinden bertaraf edilen atıktaki cıva | g Hg/t yıllık klor kapasitesi cinsinden toplam emisyonlar (ürünler + su + hava) |
|---------------|------|--------------------|----------------|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| 77            | CH   | CABB               | Pratteln       | 27                                                            | 0,08                                                                      | 0,07                                                            | 0,64                                                              | 30,85                                                                 | 0,79                                                                            |
| 82            | UK   | INEOS KlorViniller | Runcorn        | 277                                                           | 0,05                                                                      | 0,05                                                            | 1,1                                                               | 18,12                                                                 | 1,20                                                                            |
| 91            | RO   | Oltchim            | Râmnicu Vâlcea | U <sup>(3)</sup>                                              | U                                                                         | U                                                               | U                                                                 | U                                                                     | U                                                                               |
| Tüm tesisler  |      |                    |                | Minimum                                                       | 0,01                                                                      | 0,00                                                            | 0,14                                                              | 0,00                                                                  | 0,15                                                                            |
|               |      |                    |                | 10. yüzdellik dilim                                           | 0,02                                                                      | 0,00                                                            | 0,32                                                              | 0,01                                                                  | 0,42                                                                            |
|               |      |                    |                | 25. yüzdellik dilim                                           | 0,03                                                                      | 0,01                                                            | 0,40                                                              | 0,14                                                                  | 0,46                                                                            |
|               |      |                    |                | Medyan                                                        | 0,06                                                                      | 0,03                                                            | 0,50                                                              | 4,25                                                                  | 0,64                                                                            |
|               |      |                    |                | 75. yüzdellik dilim                                           | 0,10                                                                      | 0,06                                                            | 0,64                                                              | 18,12                                                                 | 0,79                                                                            |
|               |      |                    |                | 90. yüzdellik dilim                                           | 0,11                                                                      | 0,13                                                            | 0,80                                                              | 36,16                                                                 | 0,96                                                                            |
|               |      |                    |                | Maksimum                                                      | 0,15                                                                      | 0,82                                                            | 1,12                                                              | 194,35                                                                | 1,67                                                                            |
|               |      |                    |                | Ağırlıklı ortalama <sup>(4)</sup>                             | 0,05                                                                      | 0,07                                                            | 0,56                                                              | 19,42                                                                 | 0,68                                                                            |

(1) Kapasiteler Tablo 8.1'dekilerden farklı olabilir (örneğin, tüm cıva hücrelerinin kullanılmadığı durumlarda).

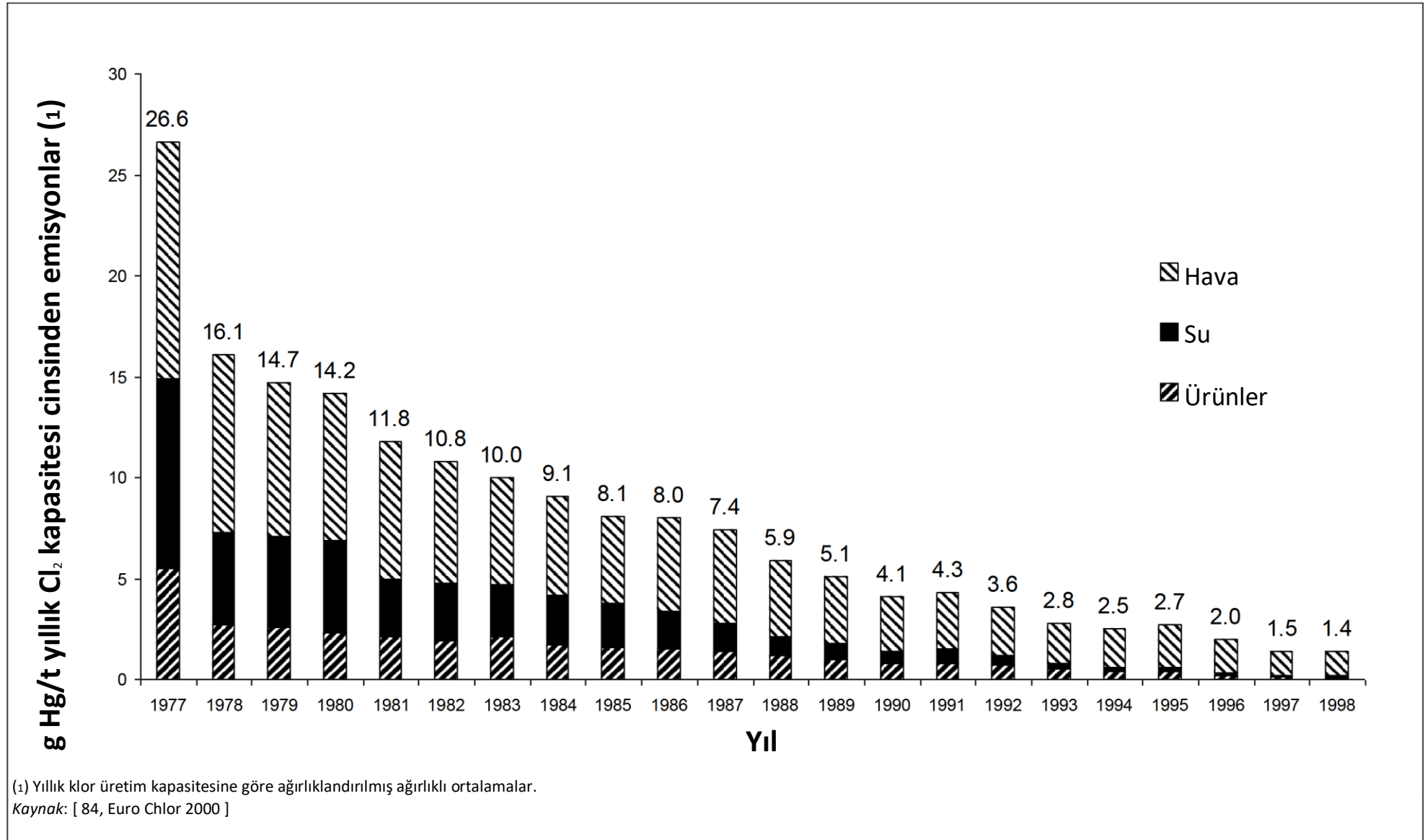
(2) 2010 yılı verileri.

(3) Cıva hücreli elektroliz ünitesi 2013 yılında faaliyette değildi.

(4) Yıllık klor üretim kapasitesine göre ağırlıklandırma.

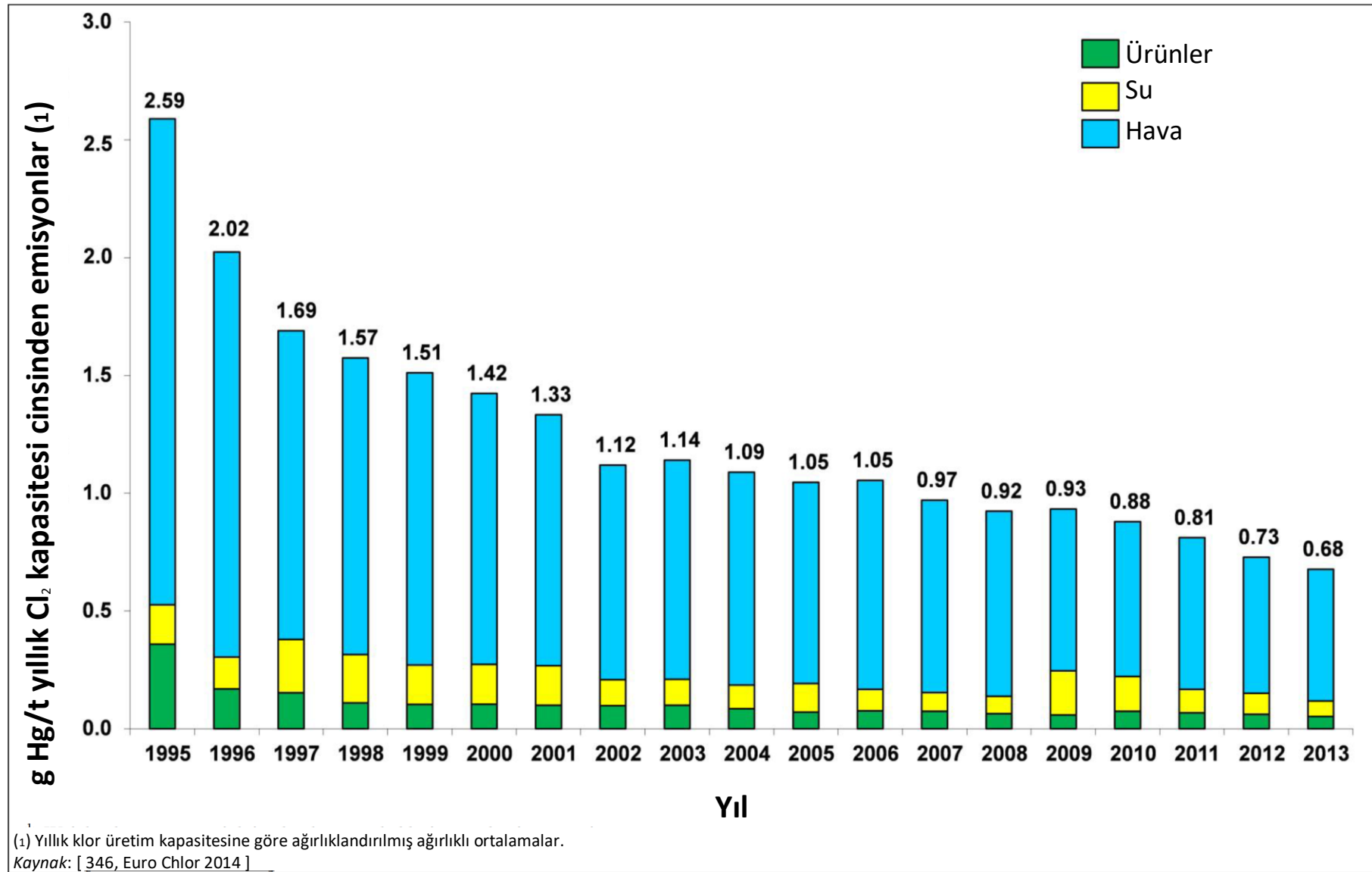
Not: U = uygulanamaz; BV = bilgi verilmedi.

Kaynak: [ 55, Euro Chlor 2014 ]



Şekil 3.4: Batı Avrupa'da (OSPAR ülkeleri) 1977'den 1998'e kadar cıva hücreli tesislerden kaynaklanan cıva emisyonlarının trendi





Şekil 3.5: AB-27 ve EFTA ülkelerinde 1995'ten 2013'e kadar cıva hücreli tesislerden kaynaklanan cıva emisyonlarının trendi

**Tablo 3.31: 2002/2003'te üç cıva hücreli tesis için EMECAP projesinden ve Euro Chlor'dan alınan cıva emisyonu verileri**

| Tesis                             | Klor üretim kapasitesi <sup>(1)</sup><br><br>kt/y cinsinden | Havaya salınan toplam cıva emisyonları |                      |                                                          |                      |                                           |                      |
|-----------------------------------|-------------------------------------------------------------|----------------------------------------|----------------------|----------------------------------------------------------|----------------------|-------------------------------------------|----------------------|
|                                   |                                                             | EMECAP projesi                         |                      |                                                          |                      | Euro Chlor                                |                      |
|                                   |                                                             | g/s <sup>(2)</sup> <sup>(3)</sup>      |                      | g/t yıllık klor kapasitesi <sup>(3)</sup> <sup>(4)</sup> |                      | g/t yıllık klor kapasitesi <sup>(5)</sup> |                      |
|                                   |                                                             | Ocak-Şubat 2002                        | Haziran-Ağustos 2003 | Ocak-Şubat 2002                                          | Haziran-Ağustos 2003 | Yıllık ortalama 2002                      | Yıllık ortalama 2003 |
| Eka Nobel, Bohus (İsveç)          | 100                                                         | 6                                      | 11                   | 0,5                                                      | 0,96                 | 0,23                                      | 0,20                 |
| Solvay, Rosignano (İtalya)        | 125                                                         | 20                                     | 54                   | 1,4                                                      | 3,8                  | 0,67                                      | 0,41                 |
| Zakłady Azotowe, Tarnów (Polonya) | 43                                                          | BV                                     | 28                   | BV                                                       | 5,7                  | BV                                        | BV                   |

(1) Veriler [ 107, Euro Chlor 2006 ]'dan alınmıştır.  
(2) Veriler [ 102, EMECAP 2004 ]'ten alınmıştır.  
(3) Veriler, bir hafta boyunca yapılan ölçümlerin ortalamasını ifade eder.  
(4) [ 102, EMECAP 2004 ]'ten alınan emisyon verileri ve [ 107, Euro Chlor 2006 ]'dan alınan yıllık klor üretim kapasitesi verileri kullanılarak hesaplanan veriler.  
(5) Euro Chlor tarafından sağlanan ve [ 97, Concorde 2006 ]'da raporlanan veriler.  
Not: BV = bilgi verilmedi.

Görülebileceği gibi, EMECAP projesinde bildirildiği üzere toplam cıva emisyonları, Euro Chlor tarafından bildirilenden yaklaşık iki ila dokuz kat daha fazladır. Bu tutarsızlıkların nedenleri belirsizdir. Bunlar, kullanılan izleme tekniklerindeki farklılıklardan, ölçüm belirsizliğinden veya EMECAP rakamlarının bir haftalık kısa ölçüm çalışmalarından elde edilirken, Euro Chlor rakamlarının ise yıllık ortalamalar olmasından kaynaklanıyor olabilir.

Hücre odasından salınan cıva emisyonlarına dair iki bağımsız çalışmanın sonuçları, Bölüm 3.5.6.2'de açıklanmıştır. Ayrıca, cıva hücreli tesislerin çevresinde ortam havasındaki cıva konsantrasyonları üzerine başka çalışmalar yapılmıştır [ 95, EEB 2008 ], [ 102, EMECAP 2004 ], ancak bu ölçümlerden emisyon verileri elde etmek mümkün değildir.

### 3.5.6 Hava emisyonları

#### 3.5.6.1 Genel bakış

Cıva hücreli tesislere özgü hava emisyonları cıva ile ilgilidir. Diğer emisyonlar, üç hücre tekniğiyle ilgili emisyonları ve atık üretimini kapsayan Bölüm 3.4'te açıklanmıştır. Emisyon kaynakları, hücre odası havalandırmasını (Bölüm 3.5.6.2) ve proses egzozlarını (Bölüm 3.5.6.3) içerir.

2013 yılında AB-27 ve EFTA ülkelerindeki tesislerin bildirilen toplam cıva emisyonu yükleri, 0,14 ila 1,12 g/t yıllık klor kapasitesi arasında değişirken, medyan değeri 0,50 g/t yıllık klor kapasitesi düzeyindeydi (Tablo 3.30).

### 3.5.6.2 Hücresel havalandırması

#### 3.5.6.2.1 Emisyon seviyeleri

Hücre odasında havalandırma yapılması sonucu çıkan hava genellikle cıva emisyonlarının ana kaynağıdır ve bu kaynaktan gelen emisyonlar, proses egzozundan on kat daha fazla olabilir. Sıcak cıva hücrelerinin bulunduğu hücre odası (yaklaşık 80 °C) genellikle doğal havalandırma ile havalandırılır. Elektroliz sırasında üretilen ısı, yapının tipine bağlı olarak havanın saatte 10-25 kez değiştirilmesini gerektirir [ 1, Ullmann's 2006 ]. 20.000–120.000 m<sup>3</sup>/ton yıllık klor kapasitesi aralığında havalandırma amaçlı hava akışları tespit edilmiştir. Bu, hava koşullarına, mevsime, tesisin tasarımına ve boyutuna bağlı olarak 300.000 ile 2.000.000 m<sup>3</sup> /s arasında toplam havalandırma amaçlı hava akışlarına karşılık gelir [ 17, Hollanda Bakanlığı 1998 ]. Bu büyük miktar nedeniyle ve havalandırma akışının birçok noktadan atmosfere kaçması sebebiyle cıva giderme teknikleri kullanılmamaktadır [ 87, Euro Chlor 2006 ].

Bildirilen hücre odası kaynaklı cıva emisyonları Tablo 3.32'de özetlenmiştir. OSPAR ülkelerindeki en düşük emisyon yüklerine sahip iki tesis, hücre odası havalandırma havasında 2 ve 1,73-4,90 µg/m<sup>3</sup> düzeyinde cıva konsantrasyonları ve 0,132 ve 0,247 g/t yıllık klor kapasitesi düzeyinde emisyon yükleri bildirmiştir [ 57, CAK TÇG 2012 ]. 2009/161/EU sayılı Direktifte, sekiz saatlik zaman ağırlıklı bir ortalama ile ilgili olarak ölçülen veya hesaplanan 20 µg/m<sup>3</sup> (20 °C ve 101,3 kPa'da) düzeyinde gösterge niteliğinde bir mesleki maruziyet sınır değeri belirlenmiştir [ 88, Direktif 2009/161/EU 2009 ].

**Tablo 3.32: 2008/2009'da AB-27 ve EFTA ülkelerindeki cıva hücreli tesislerin hücre odasından kaynaklanan cıva emisyonları**

| Hücre odası havalandırma havasındaki µg/m <sup>3</sup> cinsinden cıva konsantrasyonları <sup>(1)</sup> <sup>(2)</sup> <sup>(3)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |         |                    |                    |        |                    |                    |       |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|--------------------|--------------------|--------|--------------------|--------------------|-------|
| Bildirilen değer <sup>(4)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | Min.    | 10. yüzdelik dilim | 25. yüzdelik dilim | Medyan | 75. yüzdelik dilim | 90. yüzdelik dilim | Maks. |
| Min. <sup>(5)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 0,70    | 0,70               | 1,0                | 1,8    | 7,4                | 12                 | 19    |
| Maks. <sup>(6)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 4,9     | 10                 | 17                 | 30     | 42                 | 50                 | 140   |
| Ortalama <sup>(7)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 2 ve 22 |                    |                    |        |                    |                    |       |
| Hücre odası havalandırma havasından kaynaklanan g/ton yıllık klor kapasitesi cinsinden cıva emisyonu yükleri <sup>(8)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |         |                    |                    |        |                    |                    |       |
| Bildirilen değer <sup>(4)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | Min.    | 10. yüzdelik dilim | 25. yüzdelik dilim | Medyan | 75. yüzdelik dilim | 90. yüzdelik dilim | Maks. |
| Ortalama <sup>(9)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 0,132   | 0,367              | 0,425              | 0,587  | 0,860              | 1,01               | 1,29  |
| <p>(1) Veriler, 2008/2009 yılları için AB-27 ve EFTA ülkelerindeki tesislere aittir [ 57, CAK TÇG 2012 ].</p> <p>(2) Veriler, su içeriğinin çıkarılmasından sonraki standart koşullardaki (273,15 K, 101,3 kPa) değerleri ifade eder.</p> <p>(3) Bildirimde bulunan tesislerin çoğu periyodik ölçümler (çoğunlukla haftalık) gerçekleştirirken bazıları sürekli ölçümler yapar. Bildirim yapılan ortalama periyotlar çoğunlukla günlük ve haftalıktır.</p> <p>(4) Bazı tesisler, minimum ve maksimum değerler içeren aralıklar, bazıları ise ortalama değerler bildirmiştir.</p> <p>(5) 10 tesisten 10 veri. <b>Ayrıca 1 tesis, tespit sınırının altında bir değer bildirmiştir.</b></p> <p>(6) 11 tesisten 11 veri.</p> <p>(7) 2 tesisten 2 veri.</p> <p>(8) Veriler, 2009'da OSPAR ülkelerindeki tesislerin değerlerini ifade eder [ 85, Euro Chlor 2011 ].</p> <p>(9) 29 tesisten 29 veri.</p> <p>Kaynak: [ 57, CAK TÇG 2012 ], [ 85, Euro Chlor 2011 ]</p> |         |                    |                    |        |                    |                    |       |

Amerika Birleşik Devletleri'nde 2000 ve 2005/2006 yıllarında iki bağımsız çalışma yapılmıştır. Şubat 2000'de, Georgia eyaletinin Augusta şehrinde bulunan Olin klor-alkali tesisinin yaygın cıva emisyonları dokuz günlük bir süre boyunca ölçülmüştür. Çalışmanın yazarları, hücre odası çatı menfezinden salınan yaygın emisyonların süresiz olduğu ve tesis çalışma koşullarına (bakım ve küçük işletme aksaklıkları) göre değişiklik gösterdiği sonucuna varmıştır [ 98, Southworth ve diğ. 2004 ]. Cıva emisyonlarının çoğunluğu elemental gaz halindeki cıva şeklinde gerçekleşirken yaklaşık %2'si HgCl<sub>2</sub> gibi iki değerli gaz halindeki cıva şeklindeydi [ 106, Landis ve diğ. 2004 ].

Yedi günlük bir ölçüm periyodu sırasında, çatı havalandırmasından çıkan günlük ortalama elemental cıva emisyonları, 370 ila 660 g/g arasında değişiyordu ve ortalama elemental cıva emisyonu 470 g/g düzeyindeydi. Bu ortalama değer, 1,52 g/t yıllık klor kapasitesi düzeyindeki cıva emisyonlarına eş değerdir (tesis kapasitesi 309 t/g, 113 kt/y'ye eş değer) [ 99, Kinsey ve diğ. 2004 ].

2005/2006'da Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı, çok çeşitli çalışma koşulları altında ve tüm ana bakım faaliyetlerinin yürütüldüğü zamanlarda birkaç ay boyunca veri elde etmek amacıyla üç cıva hücre tesisinde başka bir çalışma yürütmüştür. Çalışma, bakım faaliyetlerinin ve alarm olaylarının emisyonlarda kısa vadeli artışlara neden olabileceğini ortaya koymuş, ancak verilerle yapılan analizlerde, günlük yaygın cıva emisyonları ile bu olaylar arasında herhangi bir ilişki gösterilememiştir. Günlük emisyonlarla zayıf da olsa herhangi bir korelasyon gösteren tek faktör ortam sıcaklığıydı. Ayrıca, hücre odası dışındaki yaygın kaynakların, hücre odasının yaygın emisyonlarıyla karşılaştırıldığında cıva emisyonlarına ölçülebilir katkıda bulunmadığı tespit edilmiştir [ 101, US EPA 2008 ]. Çalışmada bildirilen emisyon verileri Tablo 3.33'te özetlenmiştir.

**Tablo 3.33: 2005/2006'da Amerika Birleşik Devletleri'ndeki üç cıva hücreli tesisin hücre odasından kaynaklanan kaçak cıva emisyonları**

| Tesis                                                                            | Klor üretim kapasitesi | Hücre odasından salınan kaçak cıva emisyonları |          |       |                            |          |       |
|----------------------------------------------------------------------------------|------------------------|------------------------------------------------|----------|-------|----------------------------|----------|-------|
|                                                                                  | kt/y cinsinden         | g/gün                                          |          |       | g/t yıllık klor kapasitesi |          |       |
|                                                                                  |                        | Min.                                           | Ortalama | Maks. | Min.                       | Ortalama | Maks. |
| Charleston/Tennessee'deki (Amerika Birleşik Devletleri) Olin <sup>(1)</sup>      | 260                    | 99                                             | 499      | 1.256 | 0,14                       | 0,70     | 1,76  |
| Muscle Shoals/Alabama'daki (Amerika Birleşik Devletleri) OxyChem <sup>(2)</sup>  | 154                    | 150                                            | 470      | 1.300 | 0,36                       | 1,11     | 3,08  |
| Delaware City/Delaware'deki (Amerika Birleşik Devletleri) OxyChem <sup>(3)</sup> | 81                     | 19                                             | 421      | 1.100 | 0,09                       | 1,90     | 4,96  |

(1) Ağustos-Ekim 2006 döneminde elde edilen günlük ortalama değerler.  
(2) Ağustos 2005-Ocak 2006 döneminde elde edilen günlük ortalama değerler.  
(3) Nisan-Kasım 2005 döneminde elde edilen günlük ortalama değerler.  
Kaynak: [ 104, US EPA 2008 ], [ 105, US EPA 2007 ]

Charleston'daki Olin tesisi ve Muscle Shoals'taki OxyChem tesisi için bildirilen ortalama emisyon yükleri, 2009 yılında OSPAR ülkelerindeki tesislerin medyan değerinden daha yüksek, ancak maksimum emisyon yükünden daha düşüktür (Tablo 3.32 ve Tablo 3.33). Ancak, Delaware City'deki OxyChem tesisinin emisyon yükü, OSPAR ülkelerindeki tesisler için bildirilen maksimum emisyon yükünden fazladır.

2011'de Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı, sürekli izleme sistemlerine ve akış hızlarını tahmin etme yöntemlerine sahip cıva hücreli tesislerin, 2005/2006 çalışmasına kıyasla daha düşük yaygın cıva emisyonları bildirdiğini ve 2008'de 225 g/gün düzeyinde bir ortalama değere sahip olduğunu kaydetmiştir [ 103, US EPA 2011 ].

### 3.5.6.2.2 Etkileyen faktörler

Hücre odasından kaynaklanan cıva emisyonları, aşağıdakiler de dahil olmak üzere çeşitli faktörlerden etkilenmektedir [ 87, Euro Chlor 2006 ], [ 116, Euro Chlor 2013 ]:

- hücre sayısı ve alanı;
- hücrelerin tasarımı (örneğin sızdırmazlık, ayrıştırıcı tipi (yatay veya dikey));

- hücre odasının düzeni (örneğin kat sayısı, erişilebilirlik, yapı malzemeleri, havalandırma hava akış yönü);
- akım yoğunluğu ve dağılımı;
- üretim hızı;
- tuzlu su kalitesi;
- tuz (NaCl veya KCl);
- anot ömrü;
- mevsim ve iklim.

Örneğin, havalandırma havası cebri olarak aşağı yönde akan hücre odaları, hücrelerin altında daha yüksek sıcaklıklar gösterir ve bu da dökülen cıvanın daha yüksek buharlaşma oranlarına sahip olmasına yol açar. Havalandırma havası genellikle, kaldırma etkisinden dolayı yukarı doğru akar [ 299, INEOS Runcorn 2012 ].

KCl'nin elektrolizi, eser miktardaki safsızlıklara karşı daha hassastır ve bu nedenle bakım ve temizlik için hücrelerin daha sık açılması gerekir. Sonuç olarak, KCl'nin kullanıldığı bir hücre odasından kaynaklanan cıva emisyonları, aynı hücre odasında NaCl'nin kullanıldığı duruma kıyasla daha yüksektir [ 42, Euro Chlor 2010 ]. Ancak, emisyonlar aynı zamanda diğer tesise özgü faktörlere de bağlıdır ve AB-27 ve EFTA ülkelerinde sadece NaCl kullanan birkaç tesisin emisyonları, KCl kullanan tesislere kıyasla daha yüksektir [ 55, Euro Chlor 2014 ].

Mevsim ve iklimin hücre odasından çıkan cıva emisyonları üzerindeki etkisi genel olarak kabul edilmektedir. Ancak, bu sadece hücre odasında zaten mevcut olan cıva için geçerliyen, hücrelerden sızıntının ortam sıcaklığına bağlı olmadığı varsayılır [ 17, Hollanda Bakanlığı 1998 ].

Hücreler veya ayırıştırıcıların kullanıldığı, anot değişimi veya temizliği, ekipman montajı veya sökülmesi veya arızalı boruların değiştirilmesi gibi temel işlemler sırasında, cıva dökülmesi meydana gelebilir. Hücrelerin olabildiğince kapalı tutulmasını sağlamak, bakım işlemlerinden kaynaklanan emisyonları azaltır [ 89, Euro Chlor 2004 ]. Bir bakım planının varlığının, hücrelerin ömrünü altı kat artırdığı ve açılma sıklığını iki veya üç yılda bir yalnızca bire indirdiği gösterilmiştir.

Cıva emisyonları, bu şekilde bir çalışma motivasyonu ile çalışanlar tarafından desteklenen iyi temizlik uygulamalarıyla da önemli ölçüde azaltılır [ 89, Euro Chlor 2004 ]. En düşük cıva emisyonu değerleri, özel ve sıkı bir temizlik ve bakım programına sahip şirketlerde gözlemlenmektedir.

Hava emisyonlarının başka bir kaynağı, ekipmanlarda ve binada biriken cıvanın örneğin zemindeki çatlaklardan ve gözenekli beton ve tuğlalardan buharlaşmasıdır [ 87, Euro Chlor 2006 ].

### 3.5.6.3 Proses egzozu

#### 3.5.6.3.1 Genel bakış

Proses egzozu, hücre odası havalandırma havası ve ürün olarak hidrojen dışında cıvanın atmosfere salınabileceği tüm gaz akışlarını ifade eder. Bir arıtma tekniğinin kullanılmasını gerektiren önemli bir cıva içeriğine sahip olabilecek tipik akışlar şunları içerir: [ 87, Euro Chlor 2006 ]:

- hücre uç kutularından tahliye edilen hava;
- yıkama suyu toplama tanklarının havalandırması;
- dökülen cıvayı toplamak için kullanılan herhangi bir vakum sisteminden çıkan egzoz (ancak bazı portatif süpürgelerin kendi cıva soğurma sistemi vardır);
- yakılan veya yakıt olarak satılan hidrojen (Bölüm 3.5.6.3.4);
- atmosfere salınan hidrojen (Bölüm 3.5.6.3.4);

- kostik soda pompalama tanklarının havalandırması (Bölüm 3.5.6.3.3);
- kostik soda filtrelerinin havalandırması (Bölüm 3.5.6.3.3);
- cıva ile kontamine katı atıklar için damıtma ünitelerinden çıkan egzozlar ve havalandırma havası (Bölüm 3.5.6.3.6);
- metalik cıva ve cıva ile kontamine atıkların depolanmasından kaynaklanan havalandırma havası (Bölüm 3.5.6.3.5);
- kontamine ekipmanın kullanıldığı atölyelerdeki havalandırmalar (Bölüm 3.5.6.3.7).

Bazı akışlar arıtmadan önce birleştirilebilirken, diğerleri ayrı arıtma üniteleri gerektirir. Örneğin, patlayıcı karışımların oluşmasını önlemek için hidrojen akışları genellikle önemli miktarda hava içeren akışlarla karıştırılmaz [ 87, Euro Chlor 2006 ].

Diğer akışların bir miktar cıva içermesi muhtemeldir, ancak o kadar düşük konsantrasyonlardadırlar ki arıtma gerektirmezler [ 87, Euro Chlor 2006 ]:

- tuzlu su doyunlaştırıcıların havalandırması (Bölüm 3.5.6.3.2);
- tuzlu su filtreleri ve arıtma tanklarının havalandırmaları (Bölüm 3.5.6.3.2);
- kostik soda stok tanklarının havalandırması.

Cıva esas olarak aşağıdaki şekillerde giderilir (Bölüm 8.2.3.1) [ 1, Ullmann's 2006 ], [ 87, Euro Chlor 2006 ]:

- iyotlu veya kükürtlü aktif karbon üzerinde yüzeye tutundurma;
- cıva(II) klorür oluşturmak için hipoklorit veya klorlu tuzlu su ile yıkama;
- dolgulu bir kolonda kaya tuzu gibi katı bir substrat üzerinde toplanan dicıva diklorür (kalomel) oluşturmak için klor eklenmesi.

Yukarıda belirtilen ilk iki seçenek kullanılarak elde edilen sıvı veya katı, tuzlu suya geri dönüştürülebilirken, son seçenek ile elde edilen katı, çöplüklere/tuz madenlerine atılabilir veya cıva imbiği ünitesinde arıtılabilir (Bölüm 3.5.9.7) [ 3, Euro Chlor 2011 ].

Bir tesis, hava arıtma işleminden (hidrojen dahil değildir) sonra  $1-49 \mu\text{g}/\text{m}^3$  düzeyinde cıva konsantrasyonları bildirirken, başka bir tesis, filtrelemeden (hidrojen, cıva imbiği ve atölye havalandırması dahil değildir) sonra tespit sınırının altında  $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$  'e kadar varan konsantrasyonlar bildirmektedir [ 57, CAK TÇG 2012 ].

Proses egzozları şeklinde bildirilen cıva emisyonu yükleri Tablo 3.34'te özetlenmiştir.

**Tablo 3.34: 2009 yılında OSPAR ülkelerindeki klor-alkali tesislerinden çıkan proses egzozlarıyla salınan cıva emisyonları**

| Yıllık klor kapasitesinin tonu başına g cinsinden<br>proses egzozlarıyla salınan cıva emisyonu                                                                                                     |          |                 |                 |         |                 |                 |       |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|-----------------|-----------------|---------|-----------------|-----------------|-------|
| Bildirilen<br>değer                                                                                                                                                                                | Min.     | 10.<br>yüzdelik | 25.<br>yüzdelik | Medyan  | 75.<br>yüzdelik | 90.<br>yüzdelik | Maks. |
| Ortalama (2)                                                                                                                                                                                       | 0,000 30 | 0,002 0         | 0,002 8         | 0,006 5 | 0,029           | 0,057           | 0,180 |
| (1) Veriler, 2009 yılında OSPAR ülkelerindeki tesislere ilişkindir.<br>(2) 24 tesisten 24 veri. Ayrıca, 5 tesis tespit sınırının altında değerler bildirmiştir.<br>Kaynak: [ 85, Euro Chlor 2011 ] |          |                 |                 |         |                 |                 |       |

### 3.5.6.3.2 Tuzlu su sistemi havalandırmasından emisyonlar

Var olan oksitleyici türlerin muhafaza edilmemesi halinde, tuzlu su sistemlerinden çıkan buharlar ile cıva salınabilir. Cıva hücrelerinden çıkan seyrelmiş tuzlu su normalde oksitlenmiş halde ( $\text{HgCl}_3^-$  ve  $\text{HgCl}_4^{2-}$  olarak) 25 ppm'ye kadar cıva içerir. Klorsuzlaştırma ünitesini kontrol ederek ve metalik cıvanın oluşmasını ve tuz çözücüler, tuzlu su yeniden doyunlaştırıcıları veya tuzlu su filtreleri ve arıtma kaplarından atmosfere salınmasını büyük ölçüde önleyen artık oksitleyici bir ortam oluşturarak bu halde korunur.

Örneğin, çökeltme tanklarından gelen karıştırma havası veya yeniden doyunlaştırma ünitelerinden gelen buhar genellikle  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 'ün altında cıva konsantrasyonlarına sahiptir [ 86, Euro Chlor 2010 ].

### 3.5.6.3.3 Kostik işleme havalandırmasından emisyonlar

Ayrıştırıcıdan sonra kostik sodada bulunan cıva (2,5 ila 25 mg/l aralığında), ayrıştırıcının türüne (dikey olanlar çok düşük debiye sahiptir) ve sıcaklığa bağlı olarak pompa tanklarının havalandırmasından veya kostik filtrelerin havalandırmasından salınabilir ve bu nedenle bu havalandırmalar genellikle bir gaz arıtma ünitesine bağlıdır.

Katı kostik soda veya potas (%100) üretilmesi gerektiğinde, ağırlıkça %50'lik çözelti cıva filtrelemesinden sonra kostik buharlaştırıcıda derişik hale getirilmelidir. Artık cıva ( $10\text{--}100 \mu\text{g Hg}/\text{kg NaOH}$  (%100),  $0,011\text{--}0,11 \text{ g/t}$  yıllık klor kapasitesine karşılık gelir), kostik buharlaştırıcıda ısıtılmasının sonucunda kostikten buharlaşır [ 17, Hollanda Bakanlığı 1998 ].

### 3.5.6.3.4 Yanmış veya salınan hidrojen

Salınan veya yakılan/satılan hidrojenden kaynaklanan cıva emisyonları, salınan toplam cıva emisyonlarına ilişkin rakamlara dahil edilmiştir [ 86, Euro Chlor 2010 ], [ 90, PARCOM Karar 90/3 1990 ]. Hidrojenin başka amaçlar için kullanılması durumunda, ilgili cıva emisyonları, ürünler yoluyla emisyonlara ilişkin Bölüm 3.5.8'de açıklanmıştır.

Sodyum amalgamın su ile ekzotermik reaksiyonu sonucunda hidrojen meydana gelir. Yüksek derişimi nedeniyle 'güçlü hidrojen' olarak adlandırılır [ 39, HMSO 1993 ]. Hidrojen gazı akışı, ayrıştırıcıyı  $90\text{--}130^\circ\text{C}$  sıcaklıkta terk ettiğinde cıvaya neredeyse doyun haldedir. Gaz halindeki cıvanın doyma konsantrasyonu  $80^\circ\text{C}$ 'de  $0,836 \text{ g}/\text{m}^3$  ve  $100^\circ\text{C}$ 'de  $2,40 \text{ g}/\text{m}^3$ 'tür [ 1, Ullmann's 2006 ]. Bu cıva genellikle çok aşamalı bir prosesle uzaklaştırılır (Bölüm 8.2.3.2).

Bir tesis, arıtılmış hidrojende  $1\text{--}185 \mu\text{g}/\text{m}^3$  cıva konsantrasyonu ( $0,0001\text{--}0,027 \text{ g/t}$  yıllık klor kapasitesine karşılık gelir) bildirirken, başka bir tesis, kullanılmayan hidrojende  $10\text{--}1.600 \mu\text{g}/\text{m}^3$  cıva konsantrasyonu ( $0,00146\text{--}0,233 \text{ g/t}$  yıllık klor kapasitesine karşılık gelir) bildirmektedir [ 57, CAK TÇG 2012 ].

Uç kutularından, yıkama kutularından ve kostik depolama tanklarından ek hidrojen akışları üretilir ve bunlar 'zayıf hidrojen' olarak adlandırılır. Bunlar da aynı teknikler kullanılarak arıtılabilirler (Bölüm 8.2.3.2) [ 86, Euro Chlor 2010 ], [ 87, Euro Chlor 2006 ].

Tesisin çalıştırılması sırasında salınan hidrojen/azot karışımları, güvenlik nedenleriyle (basınç kaybına izin verilmez) arıtılamaz, ancak genellikle çok düşük cıva emisyonlarına neden olur. Fakat, hidrojenin doğrudan hücrelerden salınmasının veya arıtma ünitesinin atlanmasının gerektiği özel istisnai durumlar vardır. Bu akışlar kayda değer miktarlarda cıva içerebilir [ 3, Euro Chlor 2011 ], [ 86, Euro Chlor 2010 ].

### 3.5.6.3.5 Depolama havalandırmasından emisyonlar

Cıva ile kontamine olmuş malzemelerin depolanması ve taşınması, depolardan cıva emisyonlarının salınmasına yol açabilir. Emisyonlar temel olarak depolama tipine (açık/kapalı), depolama sıcaklığına ve depodaki cıva ile kontamine olmuş malzemenin miktarına bağlıdır.



Metalik cıva genellikle bir tona kadar olan kapalı kaplarda veya ayrı bir depolama alanında şişelerde depolanır [ 87, Euro Chlor 2006 ], [ 196, Euro Chlor 2012 ]. Depolama ve taşımadan kaynaklanan emisyonlar, şişeler yerine büyük kaplar kullanılarak azaltılabilir.

#### 3.5.6.3.6 Geri kazanım imbiğinden çıkan egzozlar ve havalandırma emisyonları

Cıva geri kazanım imbiğinde, atığın cıva içeriğini azaltmak için cıva ile kontamine olmuş atık damıtılır. İmbikten çıkan baca gazı önemli konsantrasyonlarda cıva içerir ve genellikle diğer proses egzozları gibi arıtılır (Bölüm 3.5.6.3.1) [ 87, Euro Chlor 2006 ]. Geri kazanım imbiğinin kurulu olduğu odadaki havalandırma havası, ek bir cıva emisyonu kaynağı olabilir. Bir tesis, 0,00127–0,01139 g/t yıllık klor kapasitesine karşılık gelen 2,6–23,4 µg/m<sup>3</sup> düzeyinde cıva konsantrasyonları bildirmektedir [ 57, CAK TÇG 2012 ].

#### 3.5.6.3.7 Atölyelerin havalandırmasından emisyonlar

Diğer bir emisyon kaynağı, cıva ile kontamine olmuş ekipmanların kullanıldığı atölyelerden gelen havalandırma havası olabilir. Bir tesis, bu kaynak için 0,00049–0,01149 g/t yıllık klor kapasitesine karşılık gelen 1–23,6 µg/m<sup>3</sup> düzeyinde cıva konsantrasyonları bildirmektedir [ 57, CAK TÇG 2012 ].

### 3.5.7 Su emisyonları

#### 3.5.7.1 Genel bakış

Cıva hücreli tesislere özgü su emisyonları, cıva ve giderilmesi için kullanılan yardımcı malzemelerle ilgilidir. Diğer emisyonlar, üç hücre tekniğiyle ilgili emisyonlar ve atık üretimi hakkındaki Bölüm 3.4'te açıklanmıştır. Cıva ile kirlenmiş atık su şunları içerir [ 1, Ullmann's 2006 ], [ 91, Euro Chlor 2011 ]:

- Proses atık suyu: Tuzlu su tahliyesi, tuzlu su saflaştırmasında kullanılan (geri) yıkama suyu, klor ve hidrojenin arıtılmasından gelen kondensat ve yıkama sıvısı, kostik deriştirme ünitelerinden kondensat, tuzlu su sızıntısı, proses suyu arıtmasından gelen iyon değiştirme sıvısı;
- Hücre temizleme işlemlerinden gelen yıkama suyu: Giriş ve çıkış kutuları;
- Hücre odasından gelen durulama suyu: Zeminlerin, tankların, boruların ve sökülen cihazların temizlenmesi;
- Su ile temizlenen hücre odası dışındaki bakım alanlarından gelen durulama suyu.

Hücrelerden gelen seyrelmiş tuzlu su, bir miktar çözünmüş cıva içerir. Bu cıvanın en büyük kısmı hücrelerde yeniden dolaşıma sokulur. Cıvanın bir kısmı tuzlu su devresinin tahliyesi yoluyla boşaltılır.

Hidrojen kurutmadan gelen kondensat cıva içerir, ancak ayrıştırıcıya besleme suyu olarak geri döndürülebilir.

Giriş kutularından gelen yıkama suyu, geri dönüştürülmüş cıvadaki sürüklenmiş kostiği temizler. Bu su cıva içerir, ancak hidrojen kurutmadan gelen kondensat gibi ayrıştırıcıda besleme suyu olarak kullanılabilir. Çıkış kutularından gelen yıkama suyu, amalgamdan sürüklenmiş tuzlu suyu temizler. Bu su da cıva içerir, ancak elektrolitik hücrelerde besleme suyu olarak yeniden kullanılabilir.



Akan suda önemli miktarda cıva emisyonları meydana gelebilir. Birçok sahadaki toprak, yaygın emisyonların birikmesi ve/veya cıva ile kontamine olmuş atıkların tarihsel olarak bertaraf edilmesi nedeniyle cıva ile kontamine olmuştur. Cıva topraktan sızabilir ve akan suya karışabilir.

Yağmur suyu normalde toplanır ve tesisin diğer su akışlarıyla birlikte arıtılır. Bazı tesislerde yağmur suları kanalizasyon sistemlerinde toplanır.

Su dengesi açısından mümkünse, soğutma suyu ve proses suyunun ayrı ayrı bertaraf edilmesi ve uç kutularından gelen kondensat ve yıkama suyunun prosese geri beslenmesi, atık su miktarını azaltılabilir. 0,3–1,0 m<sup>3</sup>/üretilen t klor düzeyinde atık su miktarları elde edilebilir [ 1, Ullmann's 2006 ]. Tek geçişli tuzlu su tesislerinde üretilen atık su miktarları, yaklaşık 10 m<sup>3</sup>/üretilen t klor düzeyindedir (Bölüm 4.3.2.3.6). Genellikle cıva ile kirlenmiş (potansiyel olarak) tüm atık su akışları birleştirilir ve birlikte arıtılır. Tesisin normal işletimi sırasında ve hizmetten çıkarma sırasında aynı teknikler kullanılır. Bunlar Bölüm 4.1.3.1'de açıklanmıştır.

### 3.5.7.2 Emisyon seviyeleri

#### 3.5.7.2.1 Cıva

2013 yılında toplanan verilere göre suya salınan cıva emisyonu yükleri 0,00 ile 0,82 g/t yıllık klor kapasitesi arasında değişirken medyan değeri 0,03 g/t yıllık klor kapasitesidir. AB-27'de tek geçişli tuzlu su sistemi kullanan iki cıva hücreli tesisin ikisi de her iki AB-27 medyan değerinden daha yüksek olan 0,05 g/t yıllık klor kapasitesi düzeyinde suya salınan özgül cıva su emisyonları göstermektedir. Ancak, cıva emisyonları aynı zamanda diğer tesise özgü faktörlere de bağlıdır ve AB-27'de tuzlu su devridaim sistemi kullanan bazı tesislerin su emisyonları daha yüksektir (Tablo 3.30).

Bildirilen emisyon konsantrasyonları Tablo 3.35'te özetlenmiştir.

**Tablo 3.35: 2008-2011 yılları arasında AB-27 ve EFTA ülkelerindeki cıva hücreli tesislerden suya salınan cıva emisyonları**

| µg/l cinsinden cıva konsantrasyonları <sup>(1)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |      |                    |                    |        |                    |                    |       |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|--------------------|--------------------|--------|--------------------|--------------------|-------|
| Bildirilen değer <sup>(2)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | Min. | 10. yüzdilik dilim | 25. yüzdilik dilim | Medyan | 75. yüzdilik dilim | 90. yüzdilik dilim | Maks. |
| Min. <sup>(3)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 0,20 | 0,39               | 0,63               | 1,8    | 6,1                | 15                 | 73    |
| Maks. <sup>(4)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 1,0  | 2,7                | 11                 | 35     | 61                 | 138                | 500   |
| Ortalama <sup>(5)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 1,7  | 7,2                | 9,7                | 19     | 37                 | 70                 | 133   |
| <p>(1) Kapsam: Hem tuzlu su devridaim hem de tek geçişli tuzlu su sistemlerine sahip cıva hücreli tesisler. Veriler, diğer atık sularla karıştırılmadan önce elektroliz tesisinin çıkışındaki değerleri içerir. 23 tesisten alınan veriler. Bu tesislerden 11'i minimum ve maksimum değerler şeklinde aralıklar, 5'i yıllık ortalama değerler ve 7'si her ikisini de bildirmiştir.</p> <p>Tesislerin çoğu günlük ölçümler gerçekleştirirken, birkaçı sürekli ölçümler yapmıştır. Birkaç tane tek seferlik numune ile birlikte çoğunlukla 24 saatlik kompozit numuneler alınmıştır.</p> <p>(2) Verilerin daha iyi anlaşılması için Tablo 3.1'e bakın.</p> <p>(3) 17 tesisten 17 veri. <b>Ayrıca 1 tesis, tespit sınırının altında bir değer bildirmiştir.</b></p> <p>(4) 18 tesisten 18 veri.</p> <p>(5) 12 tesisten 12 veri. Yıllık ortalama değerler.</p> <p>Kaynak: [ 57, CAK TCG 2012 ]</p> |      |                    |                    |        |                    |                    |       |

#### 3.5.7.2.2 Sülfidler

Cıva, cıva sülfür olarak çökeltirse, sülfidler genellikle hafif bir stokiyometrik fazlalıkla eklenir ve bu, arıtılmadığı takdirde atık suda kalır (örneğin hidrojen peroksit ilavesiyle). Bir cıva hücreli tesis,

elektroliz tesisinin çıkışında 0,7–30,3 mg/l (günlük ölçümler) sodyum hidrojen sülfid konsantrasyonları bildirirken, başka bir tesis 1–30 mg/l'den düşük konsantrasyonlar bildirmiştir [ 57, CAK TÇG 2012 ].

### 3.5.8 Ürünler yoluyla salınan emisyonlar

Cıvanın bir kısmı üretilen klor, hidrojen ve kostik yoluyla prosesi terk eder ve dolayısıyla sonraki kullanımlarda çevreye salınabilir.

Hücreleri terk eden sıcak, nemli klor, daha sonra soğutma prosesinde çoğunlukla yıkanan ve kondensat ile birlikte tuzlu suya geri beslenebilen az miktarda cıva içerir. Artık cıva, klor kurutma sırasında çoğunlukla sülfürik asit içinde hapsolür. İki tesis, 0,085 ve 10 mg/kg sülfürik asit düzeyinde cıva konsantrasyonları bildirmektedir. Soğuk ve kuru klor gazındaki cıva konsantrasyonları düşüktür ve tipik olarak < 1 µg/kg düzeyindedir [ 57, CAK TÇG 2012 ], [ 86, Euro Chlor 2010 ], [ 87, Euro Chlor 2006 ].

Ne salınan ne de yanan hidrojenden kaynaklanan cıva emisyonları, ürünler yoluyla genel emisyon rakamlarına dahil edilir. Arıtma teknikleri ve artık cıva konsantrasyonları Bölüm 3.5.6.3.4'te açıklanmıştır.

Nihai üründeki cıva konsantrasyonlarını azaltmak için kostik soda ve potas filtrelenir. Karbon ön kaplamalı plaka filtrelerin yanı sıra karbon ön kaplamalı veya kaplamasız mum filtreler gibi çeşitli filtreler kullanılır. Tüm filtre türleri üründe çok düşük cıva seviyelerine ulaşabilse de, ağırlıklı olarak kullanılan teknik karbon ön kaplamalı plaka filtredir. Filtrelenmiş kostikteki cıva konsantrasyonları tipik olarak ağırlıkça %50 kostikte yaklaşık 50 µg/l'dir ve bu, yaklaşık 0,1 g/t yıllık klor kapasitesi emisyon yüküne karşılık gelir (Bölüm 8.2.5) [ 87, Euro Chlor 2006 ].

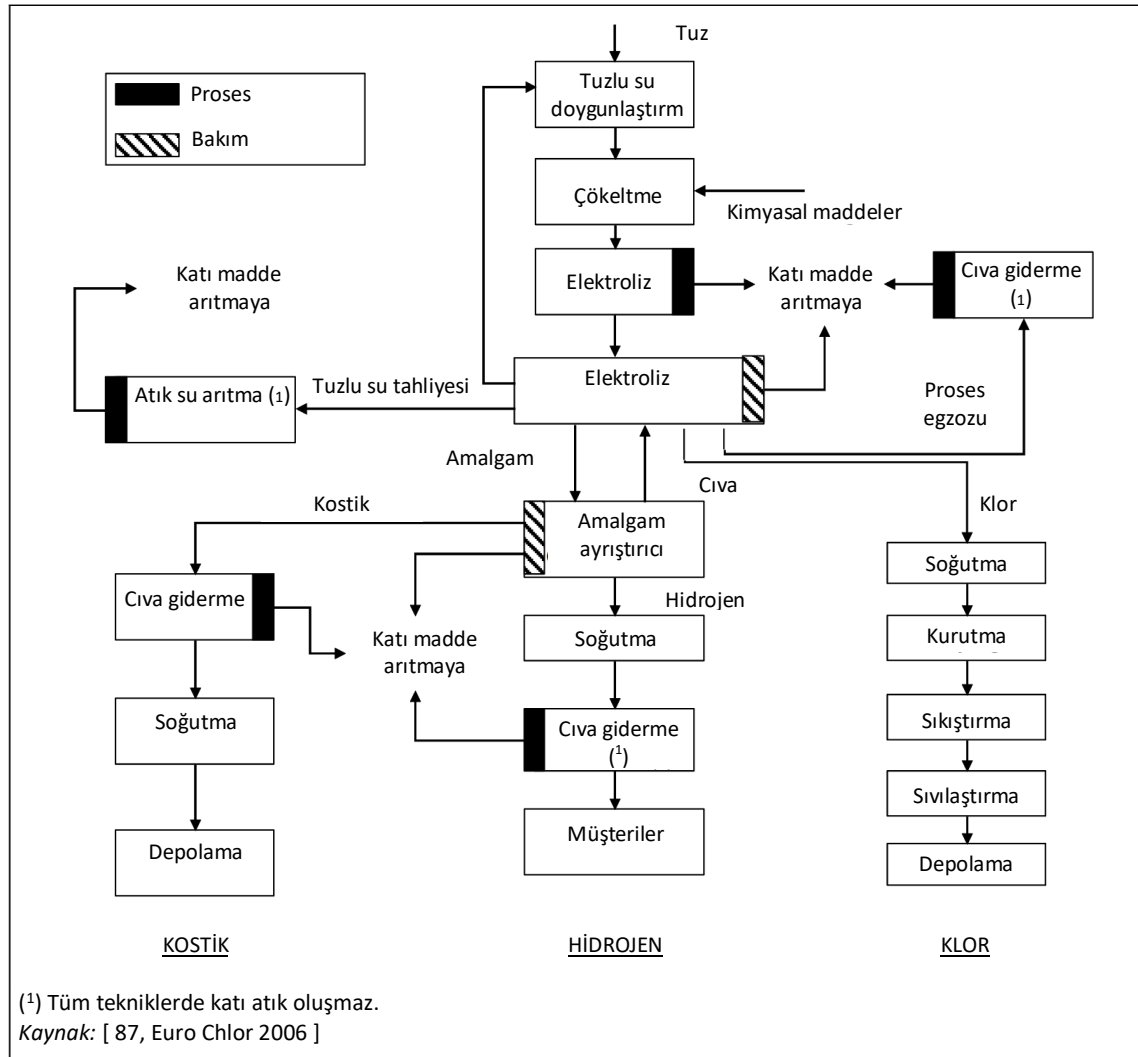
2013 yılında ürünler yoluyla salınan toplam cıva emisyonu yükleri, yıllık 0,01 ila 0,15 g/t klor kapasitesi arasında değişmekte olup, medyan 0,06 g/t yıllık klor kapasitesi düzeyindedir (Tablo 3.30). Kostik, genellikle ürünler yoluyla salınan emisyonlara en büyük katkıyı yapan üründür.

### 3.5.9 Atık üretimi

#### 3.5.9.1 Genel bakış

Cıva hücreli tesislere özgü atıklar, cıva ile kontamine olmuş atıkları içerir. Üç hücre tekniğiyle ilgili emisyonlar ve atık üretimi hakkında Bölüm 3.4'te açıklanan atıklar genellikle bu kategoriye girer.

Katı atıklar, Şekil 3.6'da gösterildiği gibi prosenin birkaç noktasında ortaya çıkabilir.



**Şekil 3.6: Cıva hücreli tesislerdeki başlıca katı atık kaynakları**

Cıva ile kontamine olmuş atıklar şunları içerir: [ 87, Euro Chlor 2006 ]:

- tuzlu su saflaştırmasından kaynaklanan katılar (Bölüm 3.5.9.2)
- kostik filtrelemeden kaynaklanan katılar (Bölüm 3.5.9.3)
- atık su arıtımından kaynaklanan katılar (Bölüm 3.5.9.4)
- çamurdan kaynaklanan katılar (kanalizasyon, kapanlar, kanallar)
- gaz halindeki akışların arıtılmasından kaynaklanan aktif karbon (Bölüm 3.5.9.5)
- ayırıştırıcı dolgusundan kaynaklanan grafit (Bölüm 3.5.9.6)
- imbik kalıntıları (Bölüm 3.5.9.7)
- bakım ve yenilemeden kaynaklanan atıklar (Bölüm 3.5.9.8).

### 3.5.9.2 Tuzlu su saflaştırmadan kaynaklanan katılar

Ayrıştırılan katıların miktarları, tuzlu su yapmak için kullanılan tuzun saflığına bağlıdır (Bölüm 3.4.3.4, Tablo 3.22). Tek geçişli tuzlu su prosesini kullanan tesislerde, hücreden önce saflaştırma ve filtreleme yapılır ve saflaştırma çamurlarının cıva ile teması olmaz. Bir tuzlu su devridaim prosesi kullanan tesislerde, cıva içeren filtre kalıntıları, artık cıva içeren tuzlu suyu yer değiştirmesi için sıklıkla yıkanır. Çamur daha sonra tesiste damıtılır, geçici olarak depolanır veya bir biriktirme sahasına gönderilir. Bazı durumlarda, filtre kalıntıları çözünür ve atık su arıtma ünitesine pompalanır ve buradan gelen çamur tesiste damıtılır, geçici olarak depolanır veya bir biriktirme sahasına gönderilir [ 3, Euro Chlor 2011 ].

Birincil tuzlu su saflaştırma çamurlarında bildirilen cıva konsantrasyonları Tablo 3.36'da özetlenmiştir.

**Tablo 3.36: 2008-2011 yılları arasında AB-27 ve EFTA ülkelerindeki cıva hücreli tesislerin birincil tuzlu su arıtmasından kaynaklanan çamurlardaki cıva konsantrasyonları**

| g/t atık cinsinden birincil tuzlu su saflaştırmasından kaynaklanan çamurlardaki cıva konsantrasyonları<br>( <sup>1</sup> ) ( <sup>2</sup> )                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |      |                         |                         |        |                         |                         |        |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|-------------------------|-------------------------|--------|-------------------------|-------------------------|--------|
| Bildirilen<br>değer ( <sup>3</sup> )                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | Min. | 10. yüzdelerik<br>dilim | 25. yüzdelerik<br>dilim | Medyan | 75. yüzdelerik<br>dilim | 90. yüzdelerik<br>dilim | Maks.  |
| Min. ( <sup>4</sup> )                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 1,0  | 10                      | 10                      | 50     | 150                     | 360                     | 3.000  |
| Maks. ( <sup>5</sup> )                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 3,0  | 31                      | 95                      | 220    | 310                     | 1.800                   | 15.000 |
| Ortalama ( <sup>6</sup> )                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 0,0  | 18                      | 25                      | 72     | 160                     | 1.100                   | 2.000  |
| <p>(1) 35 tesisten alınan veriler: 13 tesis minimum ve maksimum değerler şeklinde aralıklar, 17 tesis yıllık ortalama değerler ve 5 tesis her ikisini birden bildirmiştir.</p> <p>(2) Toplam 25 tesisten 13'ü tuzlu su çamurunda ağırlıkça %35 ila %100 arasında değişen katı içeriği bildirmiştir.</p> <p>(3) Verilerin daha iyi anlaşılması için Tablo 3.1'e bakın.</p> <p>(4) 11 tesisten 11 veri. <b>Ayrıca, 1 tesis tespit sınırının altında bir değer, 1 tesis de 200 g/t atık düzeyinden düşük bir değer bildirmiştir.</b></p> <p>(5) 12 tesisten 12 veri. <b>Ayrıca, 1 tesis &lt; 200 g/t atık düzeyinde bir değer bildirmiştir.</b></p> <p>(6) 17 tesisten 17 veri. Yıllık ortalama değerler.</p> <p>Kaynak: [ 57, CAK TÇG 2012 ]</p> |      |                         |                         |        |                         |                         |        |

### 3.5.9.3 Kostik filtrelemeden kaynaklanan katılar

Kostik filtrelemeden kaynaklanan çamur, önemli miktarlarda cıva ile kontamine olmuş bir karbon ön kaplamadan oluşur. Bu çamur susuzlaştırılır ve bazı durumlarda cıva geri kazanım imbiğine alınır (Bölüm 3.5.9.7). Kalan katı atık daha sonra bertaraf edilir. Diğer durumlarda çamur, cıva geri kazanımı yapılmadan bertaraf edilir [ 3, Euro Chlor 2011 ].

### 3.5.9.4 Atık su arıtımından kaynaklanan katılar

Cıva ile kontamine olmuş atık su için farklı arıtma teknikleri (Bölüm 4.1.3.1), farklı türlerde katı atıklara yol açar. İyon değiştirici reçineler genellikle hidroklorik asit ile rejenere edilebilir. Aksi takdirde reçineler katı atık olarak arıtılabilir, damıtılabilir veya yer altı deposuna gönderilebilir. Atık sudan filtrelenen çöktürülmüş cıva sülfür çözünebilir ve tuzlu su sistemine geri beslenebilir, cıva damıtma ünitesinde arıtılabilir veya stabilize cıva sülfür olarak bertaraf edilebilir. Yüzeyle tutundurulmalı arıtmadan kaynaklanan cıva ile kirlenmiş aktif karbon genellikle damıtma yoluyla arıtılır [ 94, Euro Chlor 2009 ].

### 3.5.9.5 Gaz akışlarının arıtılmasından kaynaklanan aktif karbon

Proses egzozu veya hidrojen, iyotlu veya kükürtlü aktif karbonla veya bir taşıyıcı üzerindeki metallerle arıtıldığında katı atık oluşur. Aktif karbon kimyasal olarak arıtılabilir veya bertaraf edilmek üzere gönderilebilir [ 3, Euro Chlor 2011 ], [ 87, Euro Chlor 2006 ].

### 3.5.9.6 Ayırıştırıcı dolgusundan kaynaklanan grafit

Ayırıştırıcıların (cıva/sodyum amalgamın kostik sodaya ve hidrojene dönüştürüldüğü reaktörler) içindeki dolgu genellikle grafit bilyelerden veya granüllerden oluşur. Normal kullanım sırasında, grafit aşınması olur ve yaklaşık her 10 yılda bir ayırıştırıcılara yeniden dolgu uygulanması gerekir. Tipik olarak ağırlıkça %1-10 cıva içeren grafit damıtılabilir. Grafit miktarı yaklaşık olarak 1–2

g/t yıllık klor kapasitesi düzeyindedir [75, COM 2001].

### 3.5.9.7 İmbik kalıntıları

Damıtma prosesi, kostik filtre ortamı ve ayrıştırıcı grafiti, stok tankı çamurları vb. gibi metalik cıva içeren çoğu malzemeye uygulanabilir. Damıtılan cıva geri kazanılır. Ancak, bazıları proses egzozundan çıkarılması zor olan uçucu cıva bileşikleri ürettiğinden, kontamine atıkların tümü damıtilamaz. Katı kalıntı katı atık sahasında bertaraf edilir veya yer altında depolanır (örneğin madenlerde) [ 87, Euro Chlor 2006 ], [ 94, Euro Chlor 2009 ]. Kalıntıdağı cıva miktarı tipik olarak < 10 to 200 mg Hg/kg atık düzeyindedir. Bazı durumlarda, özellikle çok ince gözenek boyutlarına sahip malzemelerde, bu, yaklaşık 1.000 mg Hg/kg atık düzeyine kadar çıkabilir. Normal şartlar altında, imbik kalıntılarının miktarı, kostik filtreleme katılarının miktarına göre belirlenecektir ve tipik olarak yaklaşık 5 g/t yıllık klor kapasitesi düzeyindedir. Ancak, ölçüm çalışmalarında imbikler sıklıkla kontrol edilir ve stok tankı geri kazanımları veya depo temizliği gibi özel faaliyetler nedeniyle miktar büyük ölçüde artabilir [ 75, COM 2001 ].

### 3.5.9.8 Bakım ve yenilemeden kaynaklanan atıklar

Bu atıkların hem miktarı hem de özellikleri yapıları gereğince oldukça değişkendir. Malzemeler arasında kişisel koruyucu ekipmanlar, proses ekipmanları ve yapı malzemeleri yer almaktadır.

### 3.5.9.9 Atık üretim seviyeleri

Bir tesisten çıkan cıvanın çoğu atıklarda bulunur. 2013 yılında, AB-27 ve EFTA ülkelerindeki klor-alkali tesisleri tarafından bertaraf edilen atıklardaki cıva, 0 ila 194 g/t yıllık klor kapasitesi arasında değişmekte olup, medyan 4,3 g/t yıllık klor kapasitesi düzeyindedir (Tablo 3.30). Genel olarak, bertaraf edilen atık miktarı, yapılan bakım çalışmasının türüne ve atıkların sahada geçici olarak depolanma süresi gibi diğer faktörlere bağılı olarak bir yıldan diğerine önemli ölçüde değişiklik gösterir. Tablo 3.37 ve Tablo 3.38'de İsveç'teki iki cıva hücreli tesisin atık türleri, miktarları, uygulanan işlemler ve cıva içeriğine dair örnekler verilmektedir.

**Tablo 3.37: 1998/1999'da Bohus'taki (İsveç) AkzoNobel klor-alkali tesisinde atık oluşumu ve arıtımı**

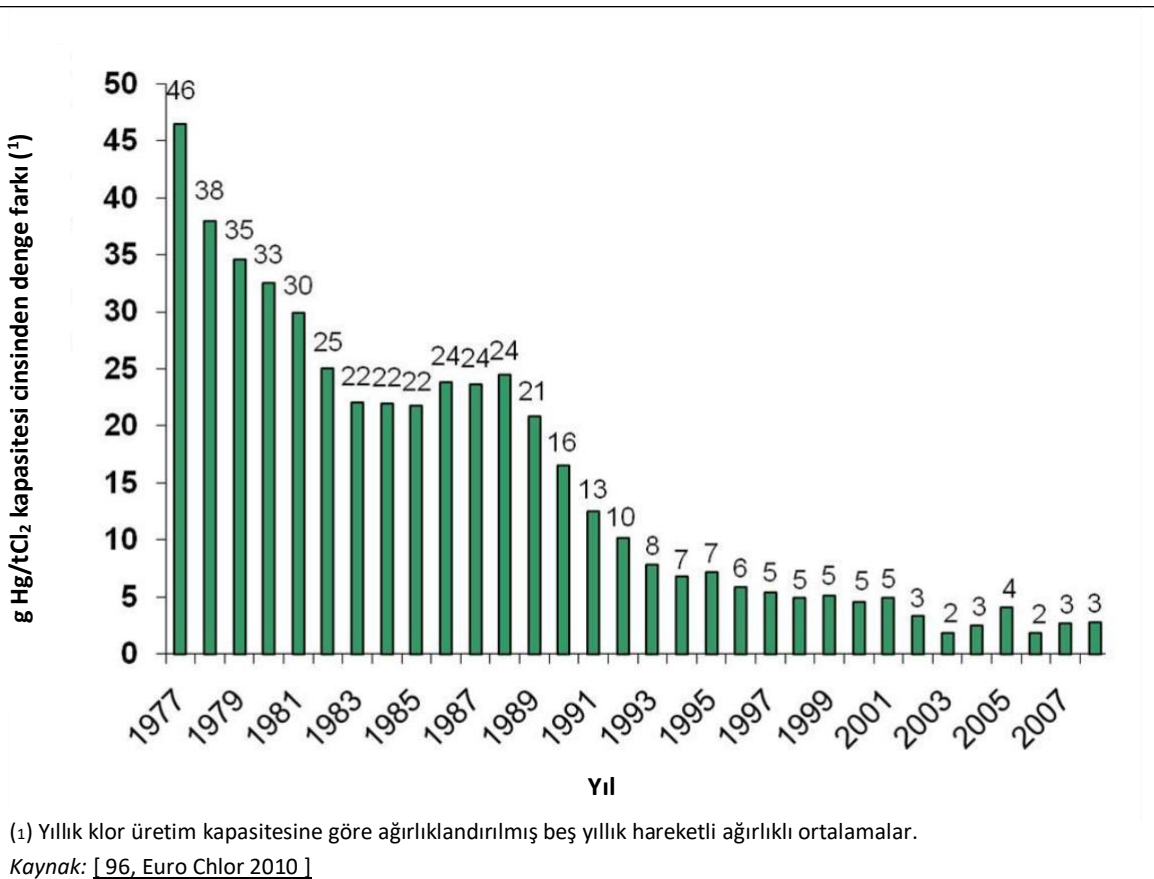
| Atık türü                                                                                                                      | t/y cinsinden atık miktarı <sup>(1)</sup> | Aritma öncesi g/kg cinsinden cıva içeriği | İşlem                                                                                                            | mg/kg cinsinden nihai cıva içeriği |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| Tuzlu su çamuru                                                                                                                | 12–20                                     | 0,050–0,150                               | Stabilizasyondan sonra atık sahasına boşaltım                                                                    | BV                                 |
| Atık su arıtma çamuru                                                                                                          | 30–40                                     | 15–30                                     | <ul style="list-style-type: none"> <li>Damıtma</li> <li>Stabilizasyondan sonra atık sahasına boşaltım</li> </ul> | < 10                               |
| Karbon çamuru                                                                                                                  | 2                                         | 150–300                                   | <ul style="list-style-type: none"> <li>Damıtma</li> <li>Stabilizasyondan sonra atık sahasına boşaltım</li> </ul> | 20–200                             |
| Ayrıştırıcı karbonu                                                                                                            | 2                                         | 15–30                                     | <ul style="list-style-type: none"> <li>Damıtma</li> <li>Stabilizasyondan sonra atık sahasına boşaltım</li> </ul> | 20–200                             |
| Kauçuk astar                                                                                                                   | 0,5                                       | BV                                        | <ul style="list-style-type: none"> <li>Asit banyosu</li> <li>Yakma</li> </ul>                                    | 300                                |
| Çelik/demir yapı parçaları                                                                                                     | Değişken                                  | BV                                        | <ul style="list-style-type: none"> <li>Asit banyosu</li> <li>Hurda olarak satış</li> </ul>                       | < 5                                |
| Beton ve diğer yapı atıkları                                                                                                   | Değişken<br>1998'de 5 ton/y               | BV                                        | İçeriğine bağlı olarak tehlikeli atık veya diğer atıklar olarak atık sahasında depolama                          | > 5<br>< 5                         |
| <sup>(1)</sup> Klor kapasitesi 100 kt/y; vakum tuzuna dayalı üretim.<br>Not: BV = bilgi verilmedi.<br>Kaynak: [ 75, COM 2001 ] |                                           |                                           |                                                                                                                  |                                    |

**Tablo 3.38: Stenungsund'daki (İsveç) Hydro Polymers AB klor-alkali tesisinde atık oluşumu ve arıtımı**

| Atık türü                                                                                                                      | t/y cinsinden atık miktarı <sup>(1)</sup> | Aritma öncesi g/kg cinsinden cıva içeriği | İşlem                                                                                                            | mg/kg cinsinden nihai cıva içeriği |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| Tuzlu su çamuru                                                                                                                | 20–25                                     | 0,050–0,100                               | Atık sahasına boşaltım                                                                                           | BV                                 |
| Atık su arıtma çamuru                                                                                                          | 5–15                                      | 5–10                                      | <ul style="list-style-type: none"> <li>Damıtma</li> <li>Stabilizasyondan sonra atık sahasına boşaltım</li> </ul> | < 10                               |
| Karbon çamuru                                                                                                                  | 2–3,5                                     | 150–450                                   | <ul style="list-style-type: none"> <li>Damıtma</li> <li>Stabilizasyondan sonra atık sahasına boşaltım</li> </ul> | 20–200                             |
| Ayrıştırıcı karbonu                                                                                                            | 0,5–1                                     | 150–300                                   | <ul style="list-style-type: none"> <li>Damıtma</li> <li>Stabilizasyondan sonra atık sahasına boşaltım</li> </ul> | 20–200                             |
| Kauçuk astar                                                                                                                   | 0,5                                       | BV                                        | <ul style="list-style-type: none"> <li>Asit banyosu</li> <li>Yakma</li> </ul>                                    | 300                                |
| Çelik/demir yapı parçaları                                                                                                     | 10–15                                     | BV                                        | <ul style="list-style-type: none"> <li>Asit banyosu</li> <li>Hurda olarak satış</li> </ul>                       | < 15                               |
| Beton ve diğer yapı atıkları                                                                                                   | 1–3                                       | 0,010–0,400                               | Stabilizasyondan sonra atık sahasına boşaltım                                                                    | BV                                 |
| <sup>(1)</sup> Klor kapasitesi 120 kt/y; vakum tuzuna dayalı üretim.<br>Not: BV = bilgi verilmedi.<br>Kaynak: [ 75, COM 2001 ] |                                           |                                           |                                                                                                                  |                                    |

### 3.5.10 Kütle denklığı hesaplaması

Bir cıva denklığı, belirli bir süre boyunca bir klor-alkali tesisinin tüm cıva girdilerinin ve çıktılarının karşılaştırılmasına dayanır. Periyodik olarak cıva denklığı hesaplamaları yapmak, cıva tüketimini ve emisyon seviyelerini daha iyi anlamak için faydalı bir yöntemdir. Bu tür bir denge oluşturmak için kılavuzlar mevcuttur ve tüm Euro Chlor üyesi şirketler bunlara uymayı taahhüt etmektedir. Teoride, girdiler çıktılara eşit olmalıdır, ancak iki bozucu faktör vardır: Ölçüm belirsizliği ve ekipmanlarda cıva birikimi [ 86, Euro Chlor 2010 ]. Sonuç olarak, bir tesis için cıva dengesi bir yıldan diğerine önemli ölçüde değişir, çoğunlukla pozitifdir, ancak bazen negatiftir ve genellikle havaya, suya ve ürünler aracılığıyla salınan toplam emisyonlardan çok daha yüksektir. 2009'da, OSPAR ülkelerindeki klor-alkali tesisleri için 'denge farkı' -35 ila 210 g/t yıllık klor kapasitesi arasında değişiyordu ve medyan 2,6 g/t yıllık klor kapasitesi düzeyindeydi [ 85, Euro Chlor 2011 ]. Cıva tüketimine paralel olarak, OSPAR ülkelerindeki klor-alkali tesislerinin ortalama denge farkı, teknolojiye, analitik yöntemlerdeki ve işletim prosedürlerindeki gelişmeler nedeniyle 1977'den 2008'e % 85 oranında azaltılmıştır (Şekil 3.7) [ 96, Euro Chlor 2010 ].



**Şekil 3.7:** 1977'den 2008'e kadar OSPAR ülkelerindeki klor-alkali tesisleri için ortalama denge farkının trendi

Denge farkının genellikle toplam emisyonlardan çok daha yüksek olması, önemli miktarda cıvanın hesaba katılmaması anlamına gelir ve bu da tartışmalara yol açmaktadır. Çevresel STK'lar, gerçek emisyonların bildirilenlerden daha yüksek olabileceğini ileri sürmektedir [ 95, EEB 2008 ], [ 97, Concorde 2006 ], [ 101, US EPA 2008 ].

Ölçüm belirsizliğine birçok faktör katkıda bulunur. Tüketim seviyelerinin belirlenmesi, raporlama döneminin başında ve sonunda hücrelerdeki cıvanın ölçülmesini gerektirir. En iyi ölçüm yöntemi radyoaktif izleyicileri kullanımını içerir ve %0,5–1 belirsizliğe sahiptir [ 86, Euro Chlor 2010 ], [ 101, US EPA 2008 ].



1,6 kg Hg/t yıllık klor kapasitesi düzeyinde bir medyan hücre envanteriyle (Tablo 3.29), bu, 8-16 g Hg/t yıllık klor kapasitesi düzeyinde bir belirsizliğe karşılık gelir; bu, AB-27 ve EFTA ülkelerindeki klor-alkali tesislerinin toplam emisyonlarının medyanından yaklaşık 12-25 kat daha yüksek bir değerdir (Tablo 3.30). Ayrıca, dengeleme döneminin başındaki ve sonundaki hücre envanteri arasındaki fark hesaplandığında (iki büyük rakam birbirinden çıkarıldığında) ve depolardaki miktarların değişimi dikkate alındığında, tüketim seviyelerine ilişkin belirsizlik daha da artmaktadır. Hava ve su emisyonlarının izlenmesi ve genellikle sırasıyla %10 ve %50 civarında olan atıklardaki cıva içeriğinin belirlenmesi de ölçüm belirsizliğine katkıda bulunur [ 86, Euro Chlor 2010 ].

Cıva denge farkı ayrıca, cıvanın borularda, tanklarda, kapanlarda, kanalizasyonlarda ve çamurlarda kademeli olarak birikmesinden de kaynaklanmaktadır. Bu cıva bazen bakım sırasında geri kazanılır, ancak genellikle tesisin hizmetten çıkarılmasına kadar orada kalır. Cıva birikimi, hesaplanan denge farkının neden genellikle pozitif olduğunu açıklar. Geri kazanımlar meydana geldiğinde negatif olabilir. Bir tesisin ömrü boyunca denge farkı göz önüne alındığında, tesisin ve ekipmanların sökülmesi sırasında önemli bir oranda cıva geri kazanılabilir, ancak bu miktar yine de nihai geri kazanım işleminin verimlilik derecesi ile sınırlıdır (cıva metallerde veya yapı malzemelerinde amalgam şeklinde kalabilir) [ 96, Euro Chlor 2010 ].

### 3.5.11 Normalden farklı çalışma koşullarındaki emisyonlar ve atık üretimi

#### 3.5.11.1 Çalıştırma ve durdurma işlemleri sırasındaki emisyonlar

Çalıştırma ve durdurma işlemleri genellikle hidrojen emisyonlarının artmasına yol açar (Bölüm 3.4.7.1). Bu anlarda, güvenlik şartları hidrojenin cıva arıtma ünitesinden geçmesine izin vermez ve bu nedenle bu kaynaktan salınan cıva emisyonları artar. Öte yandan, çalıştırma ve durdurma işlemleri sırasında hücre odasından çıkan cıva emisyonlarının normal çalışma koşullarındakilerden farklı olduğuna dair hiçbir gösterge yoktur [ 196, Euro Chlor 2012 ].

#### 3.5.11.2 Olaylar ve kazalar sırasındaki emisyonlar

Olaylardan ve kazalardan kaynaklanan cıva emisyonları yapıları gereği süresizdir, ancak yine de bir cıva hücreli tesisin genel cıva emisyonlarına katkıda bulunabilir. Kaçak cıva emisyonları Bölüm 3.5.6'da açıklanmıştır. Bir cıva hücreli tesiste denize salınan cıva emisyonlarının artmasına neden olan üç olay örneği aşağıda listelenmiştir [ 297, Müfettiş raporu 2005 ]:

- Haziran 2005'in başında, tıkanmış bir ekipman nedeniyle bir tanktan çözünmüş cıva içeren tuzlu suyun taşması, şirket tarafından bildirildiği üzere 933 g cıva emisyonuna neden oldu.
- Temmuz 2005'in başında, bir grevden sonra tesisin çalıştırılması ve uygun izleme yapılmaması, 734 g cıva emisyonuna neden oldu.
- Temmuz 2005'in sonunda, arızalı bir valf ve bakım çalışmaları 2,05 kg cıva emisyonuna neden oldu.

Bu üç olay birlikte, 2005 yılındaki 0,141 g/t yıllık klor kapasitesi düzeyinde suya salınan toplam cıva emisyonlarıyla karşılaştırıldığında, yıllık 0,022 g/t klor kapasitesi (cıva hücre tesisinin klor üretim kapasitesi 166 kt/y) düzeyinde suya salınan cıva emisyonlarına eş değerdirdi [ 55, Euro Chlor 2014 ].

### 3.5.11.3 Hizmetten çıkarma sırasındaki emisyonlar ve atık üretimi

Genel olarak, hizmetten çıkarma sırasındaki cıva emisyonlarının işletme sırasındaki cıva emisyonlarından daha düşük olması beklenir. Çalışma alanı havasındaki cıva konsantrasyonları genellikle hizmetten çıkarma sırasında normal çalışma sırasında olduğundan daha yüksek olmasına rağmen, hizmetten çıkarma sırasında havaya salınan cıva emisyonları genellikle daha düşüktür çünkü hücreler kapatıldıktan sonra hücre odası sıcaklığı düşer, bu da havalandırma hava akışını büyük ölçüde azaltır [ 237, Lindley 1997 ]. Örneğin, Sabiñánigo'daki (İspanya) bir cıva hücreli tesisin hizmetten çıkarılması sırasında salınan toplam hava ve su cıva emisyonları, sırasıyla 0,1 ve 0,001 g/t yıllık klor kapasitesi düzeyinde emisyon yüklerine karşılık gelen 2,5 kg ve 25 g düzeyindeydi. Bu emisyon yükleri, normal tesis işletimi sırasında bildirilenlerden beş kat daha düşüktür [ 275, ANE 2010 ]. Roermond'daki (Hollanda) başka bir tesis tarafından, hizmetten çıkarma sırasında normal işleme kıyasla önemli ölçüde daha düşük emisyonlar bildirilmiştir [ 278, Verberne ve Maxson 2000 ].

Hizmetten çıkarma sırasında elemental cıvadan ve cıva ile kontamine olmuş atıklardan oluşan büyük miktarlarda atık üretilir. Hizmetten çıkarma sırasında ortaya çıkan cıvanın çoğu, element formundadır. Klor-alkali endüstrisinde artık kullanılmayan metalik cıva atık olarak kabul edilir [ 279, Yönetmelik EC/1102/2008 2008 ]. Çalışan hücrelerde bulunan metalik cıva miktarları Tablo 3.29'da gösterilmektedir. Tablo 3.39'da, hizmetten çıkarma sırasında toplanan, geri kazanılan veya atıkla birlikte atılan cıva miktarlarına ilişkin örnek tesislerden alınan veriler sunulmaktadır.

Tablo 3.39: Cıva hücreli tesislerin hizmetten çıkarılması sırasında toplanan, geri kazanılan veya atıkla birlikte atılan cıva

| Konum [Referans]                                              | Klor üretim kapasitesi <sup>(1)</sup> | Toplanan metalik cıva <sup>(2)</sup> |     | Geri kazanılan diğer metalik cıva <sup>(3)</sup> |       | Atıklarla birlikte atılan cıva |        |
|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|-----|--------------------------------------------------|-------|--------------------------------|--------|
|                                                               |                                       | kt/yıl                               | t   | kg/t yıllık klor kapasitesi                      | t     | kg/t yıllık klor kapasitesi    | t      |
| Delfzijl (Hollanda)<br>[ 278, Verberne ve Maxson 2000 ]       | 48                                    | 61,5                                 | 1,3 | 13,5                                             | 0,28  | 14                             | 0,29   |
| Bohus (İsveç)<br>[ 278, Verberne ve Maxson 2000 ]             | 6                                     | 9                                    | 1,5 | 7,25                                             | 1,2   | BV                             | BV     |
| Skoghall (İsveç)<br>[ 278, Verberne ve Maxson 2000 ]          | 80                                    | 195                                  | 2,4 | 12                                               | 0,15  | 10                             | 0,13   |
| Saint Auban (Fransa)<br>[ 276, Fransa Bakanlığı 2010 ]        | 184                                   | 400                                  | 2,2 | BV                                               | BV    | > 30                           | > 0,16 |
| Sabiñánigo (İspanya) [ 275, ANE 2010 ]                        | 25                                    | 45,2                                 | 1,8 | 0,754                                            | 0,030 | BV                             | BV     |
| Billingham (Birleşik Krallık) [ 277, Dring 2010 ]             | 69                                    | 239                                  | 3,5 | 12                                               | 0,17  | BV                             | BV     |
| Cornwall/Ontario (Kanada)<br>[ 278, Verberne ve Maxson 2000 ] | 50                                    | 107                                  | 2,1 | 1                                                | 0,02  | 12,5                           | 0,25   |
| Hillhouse (Birleşik Krallık) [ 277, Dring 2010 ]              | 98                                    | 373                                  | 3,8 | BV                                               | BV    | BV                             | BV     |
| Runcorn (Birleşik Krallık) [ 277, Dring 2010 ]                | 188                                   | 426                                  | 2,3 | 159                                              | 0,85  | BV                             | BV     |
| Wilton (Birleşik Krallık) [ 277, Dring 2010 ]                 | 69                                    | 209                                  | 3,0 | 35                                               | 0,51  | BV                             | BV     |
| Roermond (Hollanda)<br>[ 278, Verberne ve Maxson 2000 ]       | 146                                   | 225                                  | 1,5 | 8                                                | 0,05  | 11                             | 0,075  |

(1) Hizmetten çıkarma sırasında cıva hücresi ünitesinin klor üretim kapasitesi.

(2) Boru sistemleri dahil olmak üzere depolama tesislerinden ve hücrelerden toplanan metalik cıva.

(3) Damıtma gibi temizleme ve/veya geri kazanım işlemlerinden elde edilen diğer metalik cıvalar.

Not: BV = bilgi verilmedi.

## 3.6 Diyafram hücreli tesislerin emisyon ve tüketim seviyeleri ve atık üretimi

### 3.6.1 Genel bakış

Diyafram hücreli tesislere özgü tek endişe konusu, asbestli diyaframları kullanan tesislerin asbest tüketimi ve emisyonlarının yanı sıra asbest içeren atık üretimi ile ilgilidir. Krizotil asbest, kullanılan tek asbest şeklidir. Kimyasalların Kaydı, Değerlendirilmesi, İzni ve Kısıtlanmasına (REACH) ilişkin EC/1907/2006 Yönetmeliği, genellikle asbest liflerinin kullanımını yasaklar, ancak AB Üye Devletleri, mevcut elektroliz tesislerinin hizmet ömrü dolana kadar veya uygun asbestsiz ikameler bulunana kadar (hangisi daha önce gerçekleşirse) bu tesislerde krizotil asbest içeren diyaframların kullanımı için bir muafiyet verebilir (EK XVII, sayı 6.(f)) [287, REACH Yönetmeliği (EC) No 1907/ 2006 ].

Diyafram hücresi tekniğinde uygun şekilde kullanılmadığı ve işlenmediği takdirde, kuru asbest lifleri ciddi sağlık sorunlarına neden olabilir. Asbest lifleri, ince ve keskin kristallerdir ve bunların ayrılarak daha da incelenmesi mümkündür. Fiziksel özellikleri nedeniyle asbestin kanserojen olduğu düşünülmektedir. Lifler vücut sıvılarında çözünmez ve hücre zarlarına kolayca nüfuz eder. Solunum veya sindirim yoluyla insan vücuduna girebilirler.

### 3.6.2 Tüketim seviyeleri

Asbestli diyaframların kullanıldığı tesislerde tüketilen endişe konusu tek yardımcı malzeme asbest ile ilgilidir. Diğer tüketim seviyeleri, üç hücre tekniğiyle ilgili tüketim seviyeleri hakkındaki Bölüm 3.3'te açıklanmıştır.

Grafit anotların metal anotlarla ve saf asbest diyaframların bir asbest ve florokarbon polimer karışımından oluşan diyaframlarla değiştirilmesinden bu yana asbest tüketim seviyeleri önemli ölçüde azalmıştır. Üretilen her bir ton klor için 0,1 ila 0,3 kg arasında değişir [75, COM 2001 ]. 2013'te, AB-27'deki diyafram hücreli tesislerin biri hariç tümü asbestsiz diyaframlar kullanıyordu.

### 3.6.3 Hava emisyonları

Diyafram hücreli tesislere özgü hava emisyonları, asbest diyaframları kullanan tesislerde asbest ile ilgilidir. Diğer emisyonlar, üç hücre tekniğiyle ilgili emisyonlar ve atık üretimi hakkındaki Bölüm 3.4'te açıklanmıştır.

Asbest emisyonları diyaframların hazırlanması sırasında meydana gelebilir ve nakliye, boşaltma ve depolama sırasında meydana gelebilecek kazara salımlar hariç tutulduğunda, emisyonların başlıca potansiyel kaynakları torbaların taşınması ve açılması ve kullanılmış asbestin bertaraf edilmesidir.

Hücre odası bakım alanında üç asbest emisyon kaynağı tanımlanabilir:

- kompresörden çıkan atık gaz;
- kurutma fırınından çıkan atık gaz;
- asbest tartım odasından çıkan atık gaz.

Bildirilen asbest konsantrasyonları Tablo 3.40'ta özetlenmiştir.

Tablo 3.40: AB-27'deki asbestli diyafram hücreli tesislerde havadaki asbest konsantrasyonları

| Tesis                                          | Asbest konsantrasyonu       |                                                                                                   |
|------------------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                | Çalışma alanı havasında     | Asbestin kullanıldığı alanların havalandırma havasının çıkışında (depolama ve diyafram hazırlığı) |
|                                                | lif/m <sup>3</sup>          |                                                                                                   |
| Stade'deki Dow (Almanya)                       | < 1.000 <sup>(1)</sup>      | < 100 <sup>(2)</sup>                                                                              |
| Rheinberg'deki Solvay (Almanya) <sup>(3)</sup> | < 1.000 <sup>(4)</sup>      | < 1 <sup>(5)</sup>                                                                                |
| Bydgoszcz'daki Zachem (Polonya) <sup>(6)</sup> | 5.000–30.000 <sup>(7)</sup> | BV                                                                                                |

(1) Mesleki maruziyet sınır değeri: 1.000 lif/m<sup>3</sup>.

(2) Maksimum emisyon seviyesi ile kesintisiz çalışma sırasında her üç yılda bir ölçüm. 2007 ve 2010 verileri. Tespit sınırı: 100 lif/m<sup>3</sup>. Emisyon sınır değeri: 1.000 lif/m<sup>3</sup>.

(3) Tesis, 2012 yılında asbestsiz diyafram kullanan bir tesise dönüştürüldü.

(4) Yılda bir kez ölçüm. Mesleki maruziyet sınır değeri: 1.000 lif/m<sup>3</sup>.

(5) Maksimum emisyon seviyesi ile kesintisiz çalışma sırasında her üç yılda bir ölçüm. 2008 ve 2011 verileri. Numune alma süresi ~ 30 dak. Tespit sınırı: 1 lif/m<sup>3</sup>. Emisyon sınır değeri: 10.000 lif/m<sup>3</sup>.

(6) Tesis 2012 yılında kapatıldı.

(7) Elektroliz atölyesinde (asbest hamurunu hazırlamak için karıştırıcı içerir) altı ayda bir ölçüm. 1996'dan 2010'a kadar olan veriler. Mesleki maruziyet sınır değeri: 100.000 lif/m<sup>3</sup>.

Not: BV = bilgi verilmedi.

Kaynak: [ 215, Alman Bakanlığı 2011 ], [ 220, Polonya Bakanlığı 2011 ], [ 298, Euro Chlor 2013 ], [ 301, Zachem 2012 ], [ 303, GSA 2007 ], [ 304, GSA 2010 ], [ 305, ERGO 2008 ], [ 306, Müller-BBM 2011 ]

2009/148/EC sayılı Direktif, çalışanların her birinin 8 saatlik zaman ağırlıklı ortalama olarak m<sup>3</sup> başına 100.000 liften fazla havada asılı asbest konsantrasyonu maruziyetinin engellenmesinin işverenler tarafından önlenmesini gerektirmektedir. [ 302, Direktif 2009/148/EC 2009 ].

87/217/EEC sayılı Direktifte, asbestli diyaframların kullanıldığı klor-alkali tesislerinde olduğu gibi, yılda 100 kg'dan fazla ham asbestin işlenmesini içeren faaliyetler için tahliye kanallarından boşaltılan m<sup>3</sup> hava başına 0,1 mg asbest emisyon sınır değeri belirlenmiştir [ 79, Direktif 87/217/EEC 1987 ].

### 3.6.4 Su emisyonları

Diyafram hücreli tesislerde dikkat edilmesi gereken su emisyonları, asbestli diyaframları kullanan tesisler için asbest ile ilgilidir. Tüm diğer üç hücre tekniği için emisyonlar ve atık üretimi konuları Bölüm 3.4'te açıklanmıştır.

Asbestli bir diyaframın kullanım ömrünün sonunda asbest, yüksek basınçlı su püskürtmeli temizleme yoluyla katottan uzaklaştırılır. Asbest, durulama suyu ile toplanır ve tahliye edilebilir. Durulama suyundan asbesti çıkarmak için genellikle bir filtre presisi kurulur. Bildirilen emisyonlar, 30 mg/l'ye eşit veya altında değerler verir [ 75, COM 2001 ].

### 3.6.5 Atık üretimi

Diyafram hücreli tesislere özgü atık üretimi, hücre kapakları, borular ve kullanılmış diyaframlar dahil olmak üzere hurdaya ayrılmış hücre parçalarıyla ilgilidir. Asbestli diyaframlar kullanılan tesislerde bunlar endişe vericidir. Üretilen diğer atık türleri, üç hücre tekniğiyle ilgili emisyonlar ve atık üretimi hakkındaki Bölüm 3.4'te açıklanmıştır.

Modern diyafram hücreli tesislerde asbestli diyaframların ömrü akım yoğunluğuna bağlıdır ve ~ 2,7 kA/m<sup>2</sup>'de 0,5 ila 1,0 yıl, ~ 1,3 kA/m<sup>2</sup>'de 1 ila 2 yıl ve ~ 0,6 kA/m<sup>2</sup>'de 5 ila 10 yıl arasında değişir [ 1, Ullmann's 2006 ], [ 10, Kirk-Othmer 2002 ],

[ 293, Euro Chlor 2012 ]. Bu süreden sonra hücre devre dışı bırakılır ve eski asbest katottan uzaklaştırılır. Üç tesisin asbest atığı için bildirilen rakamlar 64, 80 ve 160 g/t yıllık klor kapasitesi düzeyindedir [ 57, CAK TÇG 2012 ], [ 215, Alman Bakanlığı 2011 ], [ 301, Zachem 2012 ].

Atılacak hücre parçaları, ülke mevzuatına bağlı olarak ısıtılma işleminden geçirilir, kimyasal işleminden geçirilir ve/veya atık depolama sahasına atılır.

### 3.7 Membran hücreli tesislerin emisyon ve tüketim seviyeleri ve atık üretimi

#### 3.7.1 Tüketim ve emisyon seviyeleri

Membran hücreli tesislerin tüketim ve emisyon seviyeleri sırasıyla, üç hücre tekniği ile ilgili tüketim ve emisyon seviyelerini kapsayan Bölüm 3.3 ve 3.4'te tam olarak açıklanmaktadır.

#### 3.7.2 Atık üretimi

Membran hücreli tesislere özgü atık üretimi, ikincil tuzlu su saflaştırması sırasında oluşan çamurların yanı sıra contalar ve membranlar dahil olmak üzere hurdaya çıkarılan hücre parçalarıyla ilgilidir. Üretilen diğer atık türleri, üç hücre tekniğiyle ilgili emisyonlar ve atık üretimi hakkındaki Bölüm 3.4'te açıklanmıştır.

Atıklar, ikincil tuzlu su saflaştırması sırasında üretilir ve selülozdan yapılmış gövde besleme malzemesi ve ön kaplama gibi kullanılmış malzemelerden oluşur. Tuzlu su yumuşatıcısından gelen ön kaplama filtre çamuru esas olarak demir hidroksit ve silika ile kontamine olmuş alfa-selülozdan oluşur. Atık üretimi için bildirilen rakamlar Tablo 3.41'de gösterilmektedir.

**Tablo 3.41: 2009-2011 yılları arasında AB-27'deki membran hücreli tesislerde ikincil tuzlu su arıtmasından kaynaklanan çamur oluşumu**

| Üretilen her bir ton klor için kg cinsinden ikincil tuzlu su arıtmasında çamur üretimi <sup>(1)</sup> |                    |        |                    |       |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|--------|--------------------|-------|
| <sup>(2)</sup>                                                                                        |                    |        |                    |       |
| Min.                                                                                                  | 25. yüzdilik dilim | Medyan | 75. yüzdilik dilim | Maks. |
| 0,080                                                                                                 | 0,26               | 0,37   | 0,55               | 1,0   |
| (1) Yıllık ortalama değerler.                                                                         |                    |        |                    |       |
| (2) 10 tesisten 10 veri. 1 tesis, ağırlıkça %65 katı içeriği bildirmiştir.                            |                    |        |                    |       |
| Kaynak: [ 57, CAK TÇG 2012 ]                                                                          |                    |        |                    |       |

İkincil tuzlu su saflaştırmasında kullanılan iyon değiştirme reçineleri çok nadiren değiştirilir. Reçineler yılda yaklaşık 30 kez rejenere edilir. 2008/2009'da, iki membran hücreli tesisten kaynaklanan iyon değişim reçinesi atıkları için bildirilen rakamlar 4 ve 5,6–6,7 g/t yıllık klor kapasitesi şeklindeydi [ 57, CAK TÇG 2012 ].

Membran hücrelerinde kullanılan membranlar ve contalar, hizmet ömürleri sonunda atık haline gelir. Membranların ömrü üç ila beş yıl arasındadır. Hücre contalarından ve membranlardan kaynaklanan atıkların, üretilen her bir ton klor için yaklaşık 60 g olduğu tahmin edilmiştir (bir membran hücre tesisinden alınan veriler) [ 75, COM 2001 ]. Başka bir tesis için bildirilen değerler, contalar için 4 g/üretilen t klor [ 57, CAK TÇG 2012 ] ve membranlar için yaklaşık 3,3 g/t yıllık klor kapasitesi şeklindedir [ 17, Hollanda Bakanlığı 1998 ].

## 3.8 Klor-alkali tesislerinin bulunduğu kirlenmiş sahalar

### 3.8.1 Genel bakış

Birçok eski klor-alkali sahası, cıva hücreli tesisler nedeniyle cıva ve ayrıca dioksinler ve furanlar (PCDD'ler/PCDF'ler), diğer halojenli organik bileşikler ve hem cıva hem de diyafram hücreli tesisler nedeniyle polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'ler) ile kontamine olmuştur.

Bir sahada, sırasıyla 60 g/kg-toprak ve 1.425 mg/kg-toprak'a kadar konsantrasyonlarda baryum (sülfat çökeltmesinden) ve kurşunla (kurşun içeren ekipmanlardan) toprak kontaminasyonu bildirilmiştir [ 240, Otto ve diğ. 2006 ], [ 242, Lutz ve diğ. 1991 ].

Toprak ve yer altı suyu kirliliği, hem atmosferik kirleticilerin birikmesinden hem de sahalarda ve çevresinde grafit anotların ve diğer atıkların kullanımından kaynaklanan grafit çamurlarının tarihsel olarak bertaraf edilmesinden kaynaklanmaktadır.

Genel olarak, belirli bir sahada yüz yıldan daha eskiye dayanan çeşitli faaliyetler nedeniyle, kirlilik seviyelerini kirlilik kaynaklarıyla ilişkilendirirken dikkatli olunmalıdır. Doğası gereği, toprak ve yer altı suyu kontaminasyonu sahaya özgüdür. Bu nedenle, aşağıdaki bölümlerde yer alan veriler, tipik aralıkları belirleme girişiminden ziyade örnek olarak kabul edilmelidir.

### 3.8.2 Cıva

Toprağın cıva ile kontaminasyonu, atmosferik birikmeden ve ayrıca sahada ve çevresinde grafit anotların ve diğer atıkların kullanımından kaynaklanan grafit çamurlarının tarihsel olarak bertaraf edilmesinden kaynaklanmaktadır. Cıva topraktan sızabilir ve akan suya ve yer altı suyuna karışabilir. Cıva çoğunlukla element halinde bulunur, fakat çözünmüş inorganik ve organik olarak bağlı cıva da mevcuttur. Toprağın redoks potansiyeli dönüşümün yönünü belirler [ 245, Euro Chlor 2012 ], [ 246, Wanga ve diğ. 2004 ], [ 247, Orica 2011 ].

Başta hücre odasının altındaki alanlar ve konsantrasyonların birkaç g/kg kuru toprak kadar yüksek olabileceği damıtma ünitesi gibi üretim birimlerinin altındaki toprak, birkaç metre derinliğe kadar cıva ile kontamine olabilir [ 245, Euro Chlor 2012 ].

Atmosferik birikme yoluyla kontaminasyona ilişkin olarak, deneyimler, üst topraktaki (~ 30 cm) cıva konsantrasyonlarının, hücre odasından rüzgar yönündeki ilk kilometre içinde birkaç µg/kg'dan yüzlerce mg/kg'a kadar değişebileceğini göstermektedir. Hakim rüzgar yönü, şaşırtıcı olmayan bir şekilde, birikme oranları ve dolayısıyla üst toprağın kontaminasyon seviyeleri üzerinde büyük bir etkiye sahiptir [ 245, Euro Chlor 2012 ], [ 249, Biester ve diğ. 2002 ], [ 250, Maserti ve Ferrara 1991 ]. Ancak, tesisten havaya doğrudan veya dolaylı olarak salınan metalik cıvanın çoğu, atmosferde uzun mesafeler boyunca taşınır [ 249, Biester ve diğ. 2002 ]. Bazı durumlarda, birikme nedeniyle topraklardaki konsantrasyonların nispeten kısa bir mesafede (tesisten 4-5 km) [ 250, Maserti ve Ferrara 1991 ] arka plan seviyelerine ulaştığı bildirilirken, diğer durumlarda bu mesafenin 100 km kadar yüksek olabileceği bildirilmiştir [ 251, Lodenius ve Tulisalo 1984 ]. Çözünür cıva organik maddeye bağlandığında, kontaminasyon toprakta yaklaşık 20-50 cm derinliğe ulaşmıştır. Ancak, organik madde içermeyen kumlu topraklarda kontaminasyon üstteki 5 cm ile sınırlı kalmıştır. Bu, reaktif cıva formlarının mineral yüzeyler üzerinde emilim yoluyla etkin bir şekilde tutulduğu anlamına gelir [ 248, Biester ve diğ. 2002 ].

Bazı sahalarda, cıva içeren atık suların boşaltılması, nehir tortularının kontamine olmasına yol açmıştır [ 265, Hissler ve Probst 2006 ].



Tablo 3.42’de, AB-27 ve EFTA ülkelerindeki cıva ile kontamine klor-alkali sahalarının toplam sayısı ve kontaminasyon seviyelerine dair tahminler yer almaktadır. Kontamine olmuş sahalarda bulunan toplam cıva miktarının tahmini, 3 ila 19 kt arasında değişmektedir ve medyanın yaklaşık 10 kt olduğu tahmin edilmektedir [ 241, COWI 2008 ].

**Tablo 3.42: AB-27 ve EFTA ülkelerinde cıva ile kontamine klor-alkali sahalarının toplam sayısının ve kontaminasyon seviyelerinin tahmini**

|                                                     | Saha sayısı  | Saha başına t cıva cinsinden kontaminasyon seviyesi | t cıva cinsinden toplam kontaminasyon seviyesi |
|-----------------------------------------------------|--------------|-----------------------------------------------------|------------------------------------------------|
|                                                     | 11–19        | 5–30                                                | 56–555                                         |
|                                                     | 22–37        | 30–100                                              | 666–3.700                                      |
|                                                     | 22–37        | 100–400                                             | 2.220–14.800                                   |
| <b>Toplam</b>                                       | <b>56–93</b> | <b>U</b>                                            | <b>2.942–19.055</b>                            |
| Not: U = uygulanamaz.<br>Kaynak: [ 241, COWI 2008 ] |              |                                                     |                                                |

Tablo 3.43’te, AB-27 ve EFTA ülkelerindeki cıva ile kontamine olmuş klor-alkali sahalarının örnekleri verilmiştir.

Tablo 3.43: AB-27 ve EFTA ülkelerindeki cıva ile kontamine klor-alkali sahalarının örnekleri

| Ülke kodu | Saha           | Tahmini cıva miktarı | Kontamine olmuş alan | Cıva derişimi    | Açıklamalar [Referans]                                                                                                                                                                     |
|-----------|----------------|----------------------|----------------------|------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|           |                | t                    | m <sup>2</sup>       | mg/kg kuru madde |                                                                                                                                                                                            |
| CZ        | Neratovice     | 264                  | BV                   | BV               | Binalardaki cıva da bu tahmine dahildir. Yer altı ve yüzey sularında çözünür Hg(II): 154 kg [ 241, COWI 2008 ]                                                                             |
| CZ        | Ústí nad Labem | 260–450              | BV                   | BV               | Yer altı suyunda çözünür Hg(II): 10 kg [ 241, COWI 2008 ]                                                                                                                                  |
| DE        | BV             | BV                   | BV                   | 0,39–4,2         | 100-1000 m mesafede topraktaki atmosferik birikimin etkileri<br>Üç klor-alkali tesisinin rüzgar yönünde. Konumlar gizlidir<br>[ 248, Biester ve diğ. 2002 ], [ 249, Biester ve diğ. 2002 ] |
|           | BV             | BV                   | BV                   | 0,15–3,0         |                                                                                                                                                                                            |
|           | BV             | BV                   | BV                   | 0,46–2,3         |                                                                                                                                                                                            |
| DE        | Rheinfelden    | BV                   | BV                   | Maksimum 24,4    | Rakam toprağı ifade eder [ 240, Otto ve diğ. 2006 ]                                                                                                                                        |
| FR        | Vieux-Thann    | 100                  | BV                   | BV               | [ 241, COWI 2008 ]                                                                                                                                                                         |
| FR        | Saint Auban    | 100                  | BV                   | BV               | [ 241, COWI 2008 ]                                                                                                                                                                         |
| HU        | Balatonfüzfő   | BV                   | BV                   | 2.600            | Rakam toprağı ifade eder. Kontaminasyon derinliğı: 2–3 m [ 241, COWI 2008 ]                                                                                                                |
| HU        | Kazincbarcika  | 360                  | BV                   | BV               | [ 241, COWI 2008 ]                                                                                                                                                                         |
| IT        | Rosignano      | BV                   | BV                   | 70–610           | Yaklaşık 3 km mesafeye kadar klor-alkali tesisinin hemen çevresinden alınan toprak örnekleri [ 250, Maserti ve Ferrara 1991 ]                                                              |
| NO        | Porsgrunn      | ~ 29                 | 40.000               | BV               | [ 241, COWI 2008 ]                                                                                                                                                                         |
| NO        | Sarpsborg      | ~ 17                 | 90.000               | BV               | [ 241, COWI 2008 ]                                                                                                                                                                         |
| SE        | Bengtsfors     | 15                   | 10.000               | BV               | [ 241, COWI 2008 ]                                                                                                                                                                         |
| SE        | Skoghall       | 8                    | 60.000               | BV               | [ 241, COWI 2008 ]                                                                                                                                                                         |
| SE        | Skutskär       | 4                    | BV                   | 1–110            | Rakamlar, bir liman bölgesinde taranan 500.000 m <sup>3</sup> tortuyu ifade eder<br>[ 75, COM 2001 ], [ 278, Verberne ve Maxson 2000 ]                                                     |

Not: BV = bilgi verilmedi.

---

### 3.8.3 PCDD'ler/PCDF'ler, PCB'ler, PCN'ler ve PAH'lar

1970'lerde, metal anotlar kullanılmaya başlanmadan önce klor üretimi için neredeyse sadece grafit anotlar kullanılmaktaydı. Grafit anot, bir zift bağlayıcı ile karıştırılmış çeşitli türlerde partikül koktan oluşur. Anotlarda klor ile birlikte bir miktar oksijen açığa çıkıyordu ve bu oksijen grafitte saldırarak karbonmonoksit ve karbondioksit oluşturmuyordu. Bu elektrot aşınması, sodyum klorürden üretilen her bir ton klor başına yaklaşık 2 kg ve potasyum klorürden üretilen her bir ton klor başına 3-4 kg grafit tüketimine neden oluyordu. Oluşan grafit kalıntısı, PCDD'ler/PCDF'lerin yanı sıra esas olarak klor ile polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'ler) içeren zift bağlayıcı arasındaki reaksiyonda meydana gelen poliklorlu naftalinler (PCN'ler) gibi diğer halojenli organik bileşiklerle kontamine oluyordu. 1970'lerden önce, kullanılan grafit genellikle yakılmaz, sahanın yakınındaki mevcut çukurlara veya güvenli olmayan yerel depolama alanlarına atılırdı [1, Ullmann's 2006 ], [ 240, Otto ve diğ. 2006 ], [ 242, Lutz ve diğ. 1991 ]. Tablo 3.44'te, kontamine klor-alkali sahalarının bazı örnekleri verilmiştir.

Tablo 3.44: PCDD'ler/PCDF'ler, PCB'ler, PCN'ler ve PAH'ler ile kontamine klor-alkali sahalarının örnekleri

| Ülke kodu                  | Saha                                | Tahmini kirletici miktarı       | µg TEQ/kg kuru madde cinsinden dioksin benzeri kirletici derişimi             | mg/kg kuru madde cinsinden poliklorlu naftalin (PCN'ler) derişimi                                                                                                                      | Açıklamalar [Referans]                                                                                                                                                                                                                                      |
|----------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| DE                         | Bitterfeld                          | BV                              | BV                                                                            | Penta-CN'ler: 0,88 mg/kg<br>Hekza-CN'ler: 0,54 mg/kg<br>Hepta-CN'ler: 1,1 mg/kg                                                                                                        | Bir klor-alkali tesisinden etkilenen bir dereden alınan kompozit tortu örneği [ 260, Brack ve diğ. 2003 ]                                                                                                                                                   |
| DE                         | Rheinfelden                         | 8,5 kg TEQ<br>PCDD'ler/PCDF'ler | PCDD'ler/PCDF'ler:<br>üst toprakta maksimum 26, derin toprakta maksimum 3.800 | BV                                                                                                                                                                                     | 4.345 mg/kg'ye kadar PAH'ler [ 240, Otto ve diğ. 2006 ]                                                                                                                                                                                                     |
| SE                         | BV                                  | BV                              | PCDD'ler/PCDF'ler:<br>0,26 ve 37                                              | BV                                                                                                                                                                                     | Rakamlar toprak örneklerine ilişkindir [ 253, Nording ve diğ. 2006 ]                                                                                                                                                                                        |
| SE                         | BV                                  | BV                              | PCDD'ler/PCDF'ler: 7,6                                                        | Tri-CN'ler: 1,7 mg/kg<br>Tetra-CN'ler: 2,9 mg/kg<br>Penta-CN'ler: 2,2 mg/kg<br>Hekza-CN'ler: 0,62 mg/kg                                                                                | Klor-alkali tesisinin eski toprağı [ 254, van Bavel ve diğ. 1999 ]                                                                                                                                                                                          |
| SE                         | Vänern Gölü ve Bengtsbrohöljen Gölü | BV                              | BV                                                                            | Tri-, Tetra- ve penta- CN'lerin toplamı: 0,008 0–0,26                                                                                                                                  | Klor-alkali tesislerinde etkilenen göllerden alınan tortu örnekleri [ 261, Järnberg ve diğ. 1997 ]                                                                                                                                                          |
| US                         | Brunswick, Georgia                  | BV                              | PCDD'ler: 0,012–0,041<br>PCDF'ler: 0,62–1,3<br>PCB'ler: 1,6–29                | Tri-CN'ler: 0,05-0,1 mg/kg<br>Tetra-CN'ler: 0,53-0,65 mg/kg<br>Penta-CN'ler: 2,2–2,6 mg/kg<br>Hekza-CN'ler: 5,8-7,3 mg/kg<br>Hepta-CN'ler: 7,1-9,6 mg/kg<br>Okta-CN'ler: 2,0–3,3 mg/kg | Bir klor-alkali tesisinden etkilenen bataklık ve dereden alınan toprak ve tortu örnekleri. Tesis, grafit elektrotları yağlamak için bir PCB karışımı kullanıyordu [ 255, Kannan ve diğ. 1998 ], [ 256, Kannan ve diğ. 1997 ], [ 257, Kannan ve diğ. 1998 ]. |
| Not: BV = bilgi verilmedi. |                                     |                                 |                                                                               |                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                             |

---

Kontamine klor-alkali sahalarında bulunan PCDD/PCDF türdeşlerinin karışımı, diğer kaynaklardan farklı olarak dibenzofuranların hakim olduğu özel bir örüntü göstermektedir [ 242, Lutz ve diğ. 1991 ], [ 255, Kannan ve diğ. 1998 ], [ 259, Rappe ve diğ. 1991 ].

Benzer şekilde, PCN türdeşlerinin örüntüsü de kontamine klor-alkali sahalarına özgüdür [ 260, Brack ve diğ. 2003 ], [ 261, Järnberg ve diğ. 1997 ]. Paralel olarak ölçüldüğünde, kontamine sahalardaki toplam PCN konsantrasyonu genellikle PCB'lerin ve PCDD'lerin/PCDF'lerin konsantrasyonlarından on kat daha fazlasına kadar çıkabilir. (Tablo 3.44).

PCDD/PCDF ile kontamine olmuş sahalarda, topraktaki yüksek cıva seviyeleri, yüksek PCDD/PCDF seviyeleri ile eşleşmeyebilir. Bu, cıva seviyesinin PCDD/PCDF seviyelerinin bir göstergesi olmadığı anlamına gelir [ 243, Stenhammar 2000 ].

## 4 MEVCUT EN İYİ TEKNİKLERİN BELİRLENMESİNDE DİKKAT EDİLMESİ GEREKEN TEKNİKLER

Bu bölümde, bu belge kapsamındaki faaliyetlerde yüksek düzeyde çevresel koruma sağlama potansiyeline sahip olduğu düşünülen teknikler (veya bunların kombinasyonları) ve ilgili izleme çalışmaları açıklanmaktadır. Açıklanan teknikler hem kullanılan teknolojiyi hem de tesisin tasarımının, inşasının, bakımının, işletiminin ve hizmetten çıkarılmasının nasıl gerçekleştirildiğini içermektedir.

Çevre yönetim sistemlerini, prosese entegre teknikleri ve boru sonu tedbirleri kapsar. Atıkların en aza indirilmesi ve geri dönüşüm prosedürleri de dahil olmak üzere atık önleme ve yönetiminin yanı sıra, kullanımı ve yeniden kullanımı optimize ederek ham madde, su ve enerji tüketimini azaltan teknikler de dikkate alınmaktadır. Açıklanan teknikler ayrıca kazaların ve olayların çevresel sonuçlarının önlenmesi veya sınırlandırılması için kullanılan tedbirlerle birlikte saha iyileştirme tedbirlerini de kapsamaktadır. Bunlar, normalden farklı çalışma koşullarında (çalıştırma ve durdurma işlemleri, sızıntılar, arızalar, anlık durmalar ve operasyonların kesin olarak durdurulması gibi) gerçekleşen emisyonların önlenmesi veya azaltılması için alınan tedbirleri de kapsamaktadır.

Endüstriyel Emisyonlar Direktifi Ek III'te, MET'yi belirlemek için çeşitli kriterler listelenmektedir ve bu bölümde bu hususlar ele alınacaktır. Tekniklerin karşılaştırılmasını ve Endüstriyel Emisyonlar Direktifindeki MET tanımına göre değerlendirme yapılmasını sağlamak amacıyla her bir teknikle ilgili bilgileri özetlemek için mümkün olduğunca Tablo 4.1'deki standart yapı kullanılmıştır.

Bu bölümde, sektörde uygulanabilecek tekniklerin kapsamlı bir listesi yer almayabilir. Tek bir tesis için MET'nin belirlenmesinde dikkate alınabilecek başka teknikler mevcut olabilir veya geliştirilebilir.

**Tablo 4.1: Bu bölümde açıklanan her bir tekniğe ilişkin bilgiler**

| Bölümler içindeki başlık                  |
|-------------------------------------------|
| Açıklama                                  |
| Teknik açıklama                           |
| Elde edilen çevresel faydalar             |
| Çevresel performans ve işletme verileri   |
| Çapraz ortam etkileri                     |
| Uygulanabilirlikle ilgili teknik hususlar |
| Ekonomi                                   |
| Uygulamanın itici gücü                    |
| Örnek tesisler                            |
| Referans literatür                        |

## 4.1 Cıva hücreli tesisler

### 4.1.1 Cıva emisyonlarını azaltma ve cıva ile kontamine olmuş atık oluşumunu azaltma teknikleri

Cıva hücresi tekniğinin hiçbir koşulda MET olarak kabul edilemeyeceği göz önüne alınarak, cıva emisyonlarını azaltma, ürünlerin cıva içeriğini azaltma ve **normal tesis işletimi sırasında** cıva ile kontamine olmuş atık oluşumunu azaltma teknikleri Bölüm 4'te açıklanmamıştır. Bu bilgiler Ek 8.2'de bulunabilir.

Ancak, **hizmetten çıkarma sırasında** cıva emisyonlarını azaltma ve cıva ile kontamine olmuş atık oluşumunu azaltma teknikleri Bölüm 4.1.3'te açıklanmıştır.

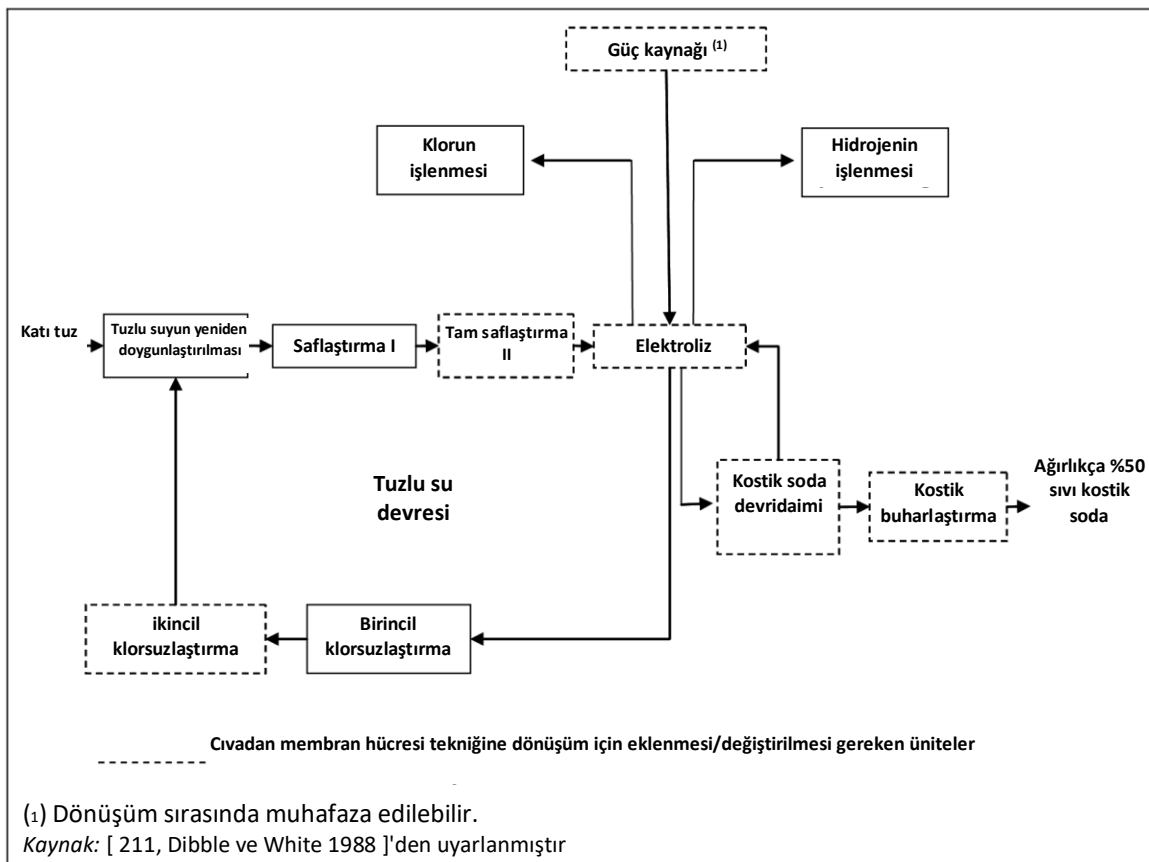
### 4.1.2 Cıva hücreli tesislerin membran hücreli tesislere dönüştürülmesi

#### Açıklama

Bu teknik, cıva hücreli tesislerin membran hücreli tesislere dönüştürülmesini içerir. Membran hücresi tekniğine dönüşüm, elektrolizörlerin değiştirilmesini, ek tuzlu su saflaştırmasını, ek tuzlu su klorsuzlaştırmasını, hücre odası kostik soda devridaim sisteminin dahil edilmesini ve trafo ve redresörlerin değiştirilmesini içerir. Çoğu durumda, bir kostik deriştirme ünitesi de eklenir ve bazen trafolar/redresörler değiştirilir ve polarizasyon redresörleri eklenir.

#### Teknik açıklama

Dönüşümü gerçekleştirmek için, kapsamı mevcut duruma bağlı olan teknik değişikliklerin yapılması gerekir. Bazı tesisler tamamen dönüştürülmüştür, ancak kısmi dönüşüm örnekleri de vardır. Şekil 4.1'te, cıva hücresi tekniğinden membran hücresi tekniğine geçiş yapılırken mevcut bir tesiste yapılması gereken ana değişiklikler gösterilmektedir.



Şekil 4.1: Bir cıva hücreli tesisin bir membran hücreli tesise dönüştürülmesi için yapılan temel değişiklikler

Cıvadan membran hücresi tekniğine geçiş yapılırken mevcut bir tesiste yapılan değişiklikler şunları içerir:

## 1. Tuzlu su sistemi

En önemli husus, mevcut hücre odası sistemine yapılan tuzlu su beslemesinin saflığıdır. Bölüm 2.5.3'te bahsedildiği gibi, membran hücreleri cıva hücrelerinden daha saf tuzlu suya ihtiyaç duyar. Uygulama deneyimleri, tüm cıvalı tuzlu su sisteminin dikkatli bir şekilde temizlenmesinden sonra yeniden kullanılabilirliğini göstermektedir [ 211, Dibble ve White 1988 ].

Membran hücrelerinin iyi performansı için, genellikle iyon değiştirme üniteleri kullanılarak ikincil bir tuzlu su saflaştırma adımı eklenmelidir. Çoğu durumda, partikülleri tuzlu sudan uzaklaştırmak için ikincil tuzlu su saflaştırmasından önce bir parlatma filtrelemesi adımının eklenmesi de gerekir [ 232, Euro Chlor 2010 ]. Ayrıca, iyon değişim kolonları ve elektroliz hücreleri arasında yer alan boru tesisatı için yapı malzemeleri (örneğin kauçuk kaplı çelik, plastik malzemeler, contalar), tuzlu suyun metaller, kalsiyum/magnezyum veya diğer safsızlıklarla yeniden kontaminasyonunu önlemek için çoğu durumda uyumlu malzemelerle değiştirilmelidir [ 211, Dibble ve White 1988 ], [ 333, Euro Chlor 2012 ].

Sahaya bağlı olarak sülfat, klorat ve iyot seviyelerini gidermek veya azaltmak için ek tuzlu su arıtma üniteleri gerekli olabilir [ 232, Euro Chlor 2010 ].

Artık kloru, ikincil tuzlu su arıtma adımının iyon değişim reçinelerini devre dışı bırakabilecek seviyelerin altına indirmek için yeni bir yüksek performanslı tuzlu su klorsuzlaştırma tesisi gereklidir. Genel olarak, tuzun tipine ve genel ekonomik faktörlere bağlı olarak sodyum sülfat kullanımıyla kimyasal indirgeme, katalitik indirgeme veya aktif karbonla yüzeye tutundurma kullanılır [ 211, Dibble ve White 1988 ].

Cıva ve membran hücreli tesislerin tuzlu su devreleri arasında su dengesi açısından bir fark vardır (Bölüm 4.3.2.3.6). Kütlesel debileri arasında da bir fark vardır; cıva hücreli tesislerde tuzlu su devridaim hızı, benzer kapasitedeki membran hücreli tesislere göre daha yüksektir (Bölüm 2.4.1). Herhangi bir dönüşümde hem su dengesi hem de kütlesel debi dikkate alınmalıdır.

Tuzlu suyun asitlenmesi için çok saf hidroklorik asit (HCl) gereklidir ve bir HCl üretim ünitesinin ( $H_2/Cl_2$  brülörü) kurulması gerekebilir. Tuzlu sudaki klorat seviyeleri asitlendirme (Bölüm 4.3.6.4.2) veya asidik indirgeme (Bölüm 4.3.6.4.3) ile azaltılırsa bir miktar HCl tüketilir [ 232, Euro Chlor 2010 ].

## 2. Hücre odası binası

Mevcut hücre odası binalarının, membran hücresi elektrolizörleri yerleştirilerek yeniden kullanılabilirliği bildirilmiştir. Yerden tasarruf, teorik olarak mevcut bir binaya %400'e kadar ek kapasite kurulmasını mümkün kılar. Ancak membran hücreleri için temiz bir alana ihtiyaç vardır. Mevcut bir binayı yeniden kullanma kararı aşağıdakilere bağlı olacaktır [ 211, Dibble ve White 1988 ]:

- mevcut binanın durumu;
- yeni bir hücre odası için yer bulunması;
- inşaat süresi boyunca daha düşük üretim hızlarının kabul edilebilirliği.

Bazı eski hücre odası binaları kötü durumda olabilir ve binanın tamamen değiştirilmesi gerekebilir. Çevresel kaygılar da yeni bir binanın inşasına yol açabilir. Bu, özellikle cıva hücrelerinin değiştirilmesinden sonra bile bazı emisyonların devam edeceği mevcut beton yapıların cıva ile kontaminasyonu için geçerlidir [ 211, Dibble ve White 1988 ]. Ellesmere Port'ta (Birleşik Krallık) bulunan Associated Octel'in cıva hücreli tesisinin dönüştürülmesinde,



mevcut hücre odası korunmuş, ancak eski beton hücre kaidelerinin kaldırılması ve yeniden kaplama yapılmasından önce deliklerin doldurulması için zeminin hazırlanması sekiz hafta sürmüştür [ 225, Lott 1995 ]. Bazı klor-alkali tesislerinde mevcut hücre odalarının yakınında kullanılabilir alanlar mevcuttur. Bu, diğer tesis sistemlerini olduğu yerde yeniden kullanırken yeni bir hücre odası binasının yapılmasına olanak tanır [ 211, Dibble ve White 1988 ]. Bazı şirketler, çok fazla alana sahip oldukları için, iki hücre tekniğini (cıva ve membran) aynı hücre odasında, membranların veya ürünlerin kontaminasyonu sorunu olmadan gerçekleştirmeyi başarır [ 224, Bayer 1998 ]. Binanın yapısı ayrıca normalde daha ağır olan membran elektrolizörlerini destekleyebilmelidir.

Yeni bir binanın en büyük avantajı, eski binada üretim devam ederken inşaat yapılabileceğinden ve elektrolizör sistemi kurulabileceğinden, dönüşüm sırasında üretim kayıplarını en aza indirme yeteneğidir [ 211, Dibble and White 1988 ]. 1997'de Norveç'teki Borregaard, Sarpsborg tamamen yeni bir hücre odası inşa ederek cıva hücreli tesisini membran hücreli bir tesise dönüştürdü. Bildirilen toplam üretim durma süresi yedi haftaydı [ 227, de Flon 1998 ]. Başka bir durumda, bina yeniden kullanılmış ve sahanın başka bir yerindeki diğer hücre odalarının çalıştırılmasıyla dönüşüm sırasında üretim sürdürülebilmıştır. Bu durumda üretim kaybı önemli değildi, ancak tek bir hücre odası olsaydı durum daha farklı olurdu [ 211, Dibble ve White 1988 ].

### 3. Elektrolizörler

Elektrolizörlerin tasarımı ve çalışması temelde farklıdır ve hiçbir eski parça yeniden kullanılamaz.

### 4. Güç kaynağı

Çoğu durumda, trafo ve redresörler, kullanım ömürlerinin sonuna (yaklaşık 30 yıl) ulaştıklarından veya teknik özellikleri yeni membran hücreli elektrolizörlerin gereksinimleriyle uyumlu olmadığı için değiştirilir. Mevcut cıva elektrolizörleri birkaç istisna dışında tek kutuplu (yüksek akım, düşük voltaj) iken yeni membran elektrolizörleri çift kutupludur (düşük akım, yüksek voltaj) [ 211, Dibble ve White 1988 ], [ 232, Euro Chlor 2010 ]. Ancak, Brückl'deki (Avusturya) Donau Chemie, Hernani'deki (İspanya) Electroquímica de Hernani ve Sabiñánigo'daki (İspanya) Ercros gibi çift kutuplu membran hücre tekniğine dönüşüm sırasında güç kaynağını (parçalarını) muhafaza eden örnekler de vardır [ 226, Schindler 2000 ], [ 235, ANE 2010 ].

Çoğu durumda, polarizasyon redresörlerinin de eklenmesi gerekir [ 333, Euro Chlor 2012 ].

### 5. Gaz arıtma tesisleri

Klor ve hidrojen toplama ve arıtma, membran ve cıva hücrelerinde esasen farklı değildir. Temizlendikten sonra bile ekipmanlarda kalan cıva nedeniyle hidrojen sistemi için belirli bir süre dışında cıvanın uzaklaştırılmasına yönelik proses adımlarına artık gerek yoktur. Yeni hücre odasında dikkat edilmesi gereken asıl konu, gazların basınç kontrolüdür. Membran hücresi tekniğinde, klor üzerinde sabit bir hidrojen diferansiyel basıncının olması gerekir. Bu, mevcut kontrol sistemine bir diferansiyel basınç kontrolörü eklenmesi gerektiği anlamına gelir [ 211, Dibble ve White 1988 ].

Klor ve hidrojen gazları hücreyi cıva hücresi tekniğine göre daha yüksek sıcaklıklarda terk eder. Gazlar su buharı ile doyurulur ve bu nedenle gaz soğutucuları üzerindeki yük ve oluşan kondensat miktarı daha yüksek olacaktır. Ayrıca, hidrojen için birincil soğutma sistemi genellikle cıva hücrelerinin bir parçasıdır. Bu nedenle çoğu durumda yeni soğutma ekipmanlarına ihtiyaç duyulur [ 232, Euro Chlor 2010 ].

Membran hücrelerinden gelen klor, bazı uygulamalarda uzaklaştırılması gereken daha fazla oksijen içerir. Bu amaçla klorun sıvılaştırılması ve ardından sıvı klorun buharlaştırılması gerekir. Dolayısıyla, bu uygulamalar için normalde işletimde olanlardan daha büyük sıvılaştırma üniteleri gereklidir.

#### 6. Kostik işleme

Cıva hücresi tekniğinde, ağırlıkça %50 kostik soda üretilir. Membran hücreleri, ağırlıkça %33 kostik soda üretmek için ilgili ısı değişimi ve seyreltme ile birlikte bir devridaim sistemi gerektirir. Genellikle daha derişik kostik sodaya (ağırlıkça %50) ihtiyaç duyulur ve bu da bir buharlaştırıcı sisteminin kullanılmasını gerektirir [ 211, Dibble ve White 1988 ]. Bu değışiklikler genellikle soğutma suyu devresinin ve buhar üretiminin genişletilmesini gerektirir [ 232, Euro Chlor 2010 ].

#### 7. Proses boruları

Fiziksel konum genellikle membran elektrolizörlerinin gerektirdiğinden çok farklı olduğundan, membran hücresi tekniğine dönüşüm gerçekleştirilirken mevcut proses borularının yeniden kullanılması uygun değildir. Mevcut borular ayrıca membran elektrolizörleri ile kullanım için uygun olmayan malzemeden yapılmış olabilir [ 211, Dibble ve White 1988 ].

Bir dönüşüm örneğı, Sarpsborg'daki (Norveç) Borregaard klor-alkali tesisidir. Veriler Tablo 4.2'de özetlenmiştir.

**Tablo 4.2: Sarpsborg'daki (Norveç) Borregaard cıva hücreli tesisin membran hücreli tesise dönüştürülmesinden elde edilen veriler**

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>Eski üretim birimleri:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 1949'da inşa edilmiş hücre odası: 3 kat, 122 hücre;</li> <li>• cıva emisyonları - hava: 1,4 g/t klor kapasitesi;</li> <li>• cıva emisyonları - su (iyon değişimi): 0,25 g/t klor kapasitesi.</li> </ul> <p>Dönüşüm için itici güçler:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• cıva içermeyen bir tekniğe geçiş yapılması için Norveç makamlarının talebi;</li> <li>• daha yüksek sodyum hidroksit üretimi talebi ve işletme maliyetlerini düşürme isteği.</li> </ul> <p>Dönüşüm:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• dönüştürme kararı 1995 sonbaharında alındı;</li> <li>• 1997 sonbaharında dönüşüm gerçekleştirildi;</li> <li>• kesinti: 7 hafta.</li> </ul> <p>Yeni tesisin özellikleri:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• klor kapasitesi 40 kt/yıl;</li> <li>• elektrolizör: çift kutuplu, 4 elektrolizör, her biri 75 hücre, 4,35 kA/m<sup>2</sup> ;</li> <li>• membran alanı: Hücre başına 2,88 m<sup>2</sup> .</li> </ul> <p>Yeniden kullanılan ekipmanlar:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• redresörler;</li> <li>• hidrojen arıtma ve HCl üretim birimleri;</li> <li>• klor sıkıştırma ve sıvılaştırma bölümü.</li> </ul> <p>Yeni ekipmanlar:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• elektrolizörler için hücre odası: mevcut bina eski ve cıva ile kontamine olmuş olarak değerlendirildi;</li> <li>• elektroliz bölümü;</li> <li>• tuzlu su devresi: tuzlu su filtreleme ünitesi, iyon değiştirme ünitesi, tuzlu su klorsuzlaştırma ünitesi;</li> <li>• sodyum hidroksit devridaim ünitesi ve buharlaştırma sistemi;</li> <li>• klor gazı kurutma ve soğurma ünitesi;</li> <li>• güç kaynağı ve kablolar (redresörler hariç);</li> <li>• pompalar, aletler ve borular.</li> </ul> <p>Dönüşüm maliyeti:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• toplam dönüşüm maliyeti yaklaşık 210 milyon NOK (Ekim 1997'de 26,6 milyon EUR), yaklaşık 665 EUR/t klor kapasitesine karşılık gelir. Bu rakama, eski tesisin temizlenmesi ve cıva ile kontamine olmuş atıkların depolanması için kullanılan 2,4 milyon EUR dahildir, ancak toprak kirliliğinin temizlenmesine ilişkin maliyetler dahil değildir.</li> </ul> <p>Ekonomik faydalar:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• elektrik: Üretilen her bir ton %100 NaOH başına %30 daha az tüketim;</li> <li>• personel: %25 daha az;</li> <li>• aküler, aletler ve cıva hücreli tesisler için satılan cıva;</li> <li>• yatırım getirisi: beş yıl (kostik pazarına bağlı olarak).</li> </ul> <p>Hizmetten çıkarma:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• cıva ile kontamine olmuş toprak temizliği yok;</li> <li>• eski hücre odasından havaya salınan cıva emisyonlarının izlenmesi;</li> <li>• cıva ile kontamine olmuş atıklar için kapalı bir bertaraf tesisinin yapılması: bina hacmi 1.800 m<sup>3</sup>, aralarında kum filtresi contalı 3 özel membran. Depo havalandırılır ve havalandırmayla atılan hava karbon filtreden geçirilir. Atığın çoğunluğu (yaklaşık %55) cıva ile kontamine olmuş proses ekipmanlarıydı (çelik ve kauçuk kaplı çelik);</li> <li>• Hücrelerden 95 ton cıva boşaltıldı.</li> </ul> |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

Kaynak: [ 227, de Flon 1998 ]

### Elde edilen çevresel faydalar

Bu teknolojinin çevresel faydaları şunları içerir:

- cıva emisyonlarının önlenmesi;
- cıva ile kontamine olmuş atık oluşumunun önlenmesi;
- enerji tüketiminin azaltılması.

### Çevresel performans ve işletme verileri

Tablo 4.3'te, membran hücresi teknolojisine dönüşüm nedeniyle bildirilen elektrik tasarrufuna ilişkin örnekler verilmiştir.

**Tablo 4.3: Dünya genelinde farklı klor-alkali tesislerinde membran hücresi teknolojisine geçiş sayesinde sağlanan elektrik tasarrufları**

| Şirket                         | Yer                                                         | Dönüşüm yılı | Elektrik tasarrufu [Referans] |
|--------------------------------|-------------------------------------------------------------|--------------|-------------------------------|
| Associated Ocel                | Ellesmere Port (Birleşik Krallık)                           | 1993         | %18<br>[ 225, Lott 1995 ]     |
| Borregaard                     | Sarpsborg (Norveç)                                          | 1997         | %30<br>[ 227, de Flon 1998 ]  |
| Olin Chemicals                 | Niagara Şelalesi, New York<br>(Amerika Birleşik Devletleri) | 1990         | %25<br>[ 229, Oceana 2007 ]   |
| Pioneer                        | St. Gabriel, Louisiana (Amerika<br>Birleşik Devletleri)     | 2008         | %29<br>[ 229, Oceana 2007 ]   |
| PPG                            | Beauharnois (Kanada)                                        | 1990         | %35<br>[ 229, Oceana 2007 ]   |
| PPG                            | Charles Gölü, Louisiana<br>(Amerika Birleşik Devletleri)    | 2007         | %25<br>[ 228, PPG 2007 ]      |
| Travancore Cochin<br>Chemicals | Kochi (Hindistan)                                           | 2006         | %37<br>[ 229, Oceana 2007 ]   |
| Westlake Chemicals             | Calvert City, Kentucky<br>(Amerika Birleşik Devletleri)     | 2002         | %25<br>[ 229, Oceana 2007 ]   |

AB-27 ve EFTA ülkelerindeki cıva hücreli tesislerin elektroliz için elektrik tüketimi, yaklaşık 3.000 ila yaklaşık 4.400 AC kWh/üretilen t Cl<sub>2</sub> arasında değişmektedir ve medyan değeri yaklaşık 3.400 AC kWh/üretilen t Cl<sub>2</sub>'dir (Bölüm 3.3.4.3.2). 2011 yılında, yeni yüksek performanslı çift kutuplu membran elektrolizörlerinin 6 kA/m<sup>2</sup>'de elektrik tüketimi yaklaşık 2.400 AC kWh/üretilen t Cl<sub>2</sub> düzeyindeydi (Bölüm 4.3.2.3.1). Bu verilerden, dönüşüm sonrası elektrik tasarrufunun %20 ila %45 aralığında olduğu ve medyanın

%29 olduğu hesaplanabilir. Ancak, üretilen kostiği ağırlıkça %50 ticari derişime getirmek için buhar gerekiyorsa ve/veya ek klor saflaştırması gerekiyorsa (sıvılaştırma ve buharlaştırma) enerji tüketimindeki toplam azalma daha düşük olur.

### Çapraz ortam etkileri

Yeni ekipmanların kurulumu için önemli miktarda ham madde ve enerji gereklidir.

Membran hücreleri tarafından üretilen kostik (ağırlıkça %33) genellikle ağırlıkça %50'ye ulaşana kadar deriştirilmelidir; bu da ek buhar tüketimine neden olur.

Dönüşüm sırasında, eski hücrelerin yıkılması nedeniyle çevreye salınan cıva emisyonlarında geçici bir artış beklenebilir. Ayrıca, hizmetten çıkarma sürecinde önemli miktarlarda cıva ile kontamine olmuş atık üretilir (Bölüm 4.1.3).

### Uygulanabilirlikle ilgili teknik hususlar

Bu teknolojinin uygulanabilirliği konusunda herhangi bir teknik kısıtlama yoktur. Mevcut bir cıva hücreli tesis için gerekli değişiklikler yukarıda açıklanmıştır.

Membran hücreli tesislerde üretilen kostikte klorür ve klorat konsantrasyonları, cıva hücreli tesislerde üretilen kostikten genellikle daha yüksektir (Tablo 2.1 ve Bölüm 2.9). Kostik potastaki düşük tuz derişimlerinin bazı küçük uygulamalar (örneğin, akülerdeki elektrolitler ve yakıt hücreleri, güneş hücrelerinin üretimi, fotoğraf kimyasalları ve diğer özel potasyum kimyasalları) için gerekli olduğu bildirilmiştir. 2010 yılında, Euro Chlor, AB Üye Devletlerindeki bazı üreticilerin, yukarıda belirtilen uygulamalar için membran hücrelerinde üretilen kostik potasın pazarlanabilirliği konusunda endişeleri olduğunu bildirmiştir [ 42, Euro Chlor 2010 ]. Ancak, diğer üreticiler, uygulamada, stabil çalışma koşullarına ulaşıldığında, aynı ham madde girdileriyle membran bazlı kostik potasın, cıva bazlı kostik potasın talep gördüğü herhangi bir pazara yeterince hitap edebileceğini bildirmektedir [ 236, EIPPCB 2011 ].

## Ekonomi

### Etkileyen faktörler

Bir dönüşümün yatırım maliyetleri çeşitli faktörlere bağlıdır ve bu, bir tesisten diğerine büyük farklılıklar olmasına neden olur. Bu farklılıklar, aşağıdakilere ilişkin farklılıklardan kaynaklanır [ 232, Euro Chlor 2010 ]:

#### 1. Dönüşümün kapsamı

En önemli faktör, eski cıva hücreli tesisin önemli bir bölümünün yeniden kullanılma imkanıdır. Tesisin yaşına bağlı olarak, tesisin bir kısmının geri kazanılması teknik olarak mümkün ve uygun olabilir veya olmayabilir (bkz. Teknik Açıklama). Teknik olarak mümkün olsa bile, dönüşüm için gereken kapatma süresinin müşteriler için kabul edilebilir olmaması iş açısından sakıncalı olabilir. Ayrıca, yeni membran hücreli tesis, orijinalinden farklı bir kapasiteye sahip olabilir. Nitekim bazı şirketler, tesisin üretim kapasitesini artırmak veya azaltmak için dönüşüm fırsatını değerlendirebilir ve bu durumda mevcut ekipmanların yeniden kullanımı uygunsuz veya imkansız hale gelebilir [ 232, Euro Chlor 2010 ].

#### 2. Akım yoğunluğu

Akım yoğunluğunun seçimi, işletme maliyetleri (akım yoğunluğunun azaltılması daha düşük elektrik tüketimine yol açar) ve yatırım maliyetleri (daha düşük bir akım yoğunluğunun seçilmesi, aynı miktarda klorin üretilmesi için daha fazla elektrolizör anlamına gelir) dengelenerek yapılır (Bölüm 4.3.2.3.1). Tablo 4.15'te 100 kt/yıl klor üretimi olan bir tesis için gösterildiği gibi, akım yoğunluğunun 5'ten 6 kA/m<sup>2</sup>'ye çıkarılması hücre sayısında %17'lik bir azalmaya, akım yoğunluğunun 5'ten 4 kA/m<sup>2</sup>'ye indirilmesi ise hücre sayısında %25'lik bir artışa yol açar. Hücre sayısındaki artış, elektrolizörlerin (ve bunlarla ilişkili boruların, valflerin, aletlerin, ızgaraların, baraların) sayısında ve hücre odasının boyutunda bir artışa neden olur. Ancak, tuzlu su devridaimi ve kostik deriştirme için yatırım maliyetleri, akım yoğunluğunun seçiminden etkilenmez [ 232, Euro Chlor 2010 ].

#### 3. Piyasa koşulları

Bir dönüştürmenin maliyetleri çeşitli piyasa koşullarından etkilenir. Membran hücresi tekniği, nikel (katotlar ve kostik deriştirme için), titanyum (anotlar, anot kaplamaları ve anodik bölmeler için), rutenyum (anot ve katot kaplamaları için), iridyum (anot kaplamaları için) ve bakır (elektrik trafoları için) gibi bazı pahalı metallerin kullanılmasını gerektirir. Nikelin fiyatı genellikle en büyük etkiye sahiptir. Klor kapasitesi 100 kt/yıl olan bir tesisin yaklaşık 100 ton nikel ihtiyacı vardır. Dolayısıyla böyle bir tesis için, 21. yüzyılın ilk on yılında düşük ve yüksek fiyatlı nikel (5.000–40.000 EUR/t Ni) arasındaki fark, yatırım maliyetlerinde 3,5 milyon EUR'lık mutlak bir farka yol açacaktır.

Aynı tesis için titanyum veya bakırdaki fiyat dalgalanmaları da 1 milyon EUR'ye kadar çıkabilir. Ayrıca, elektrolizör ve membran fiyatları döviz kurlarına (GBP, USD ve JPY'ye karşı EUR) bağlıyken, inşaat ve mühendislik maliyetleri ise şirketlerin sipariş defterine bağlıdır [ 232, Euro Chlor 2010 ].

#### 4. Tesis boyutu

Tesis büyüklüğündeki bir artış, aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanabilen göreceli yatırım maliyetlerinin düşmesine yol açar [ 232, Euro Chlor 2010 ]:

$$\text{Denklem 2: } P_C = (100/C)^{0.3} \times P_{100}$$

burada:

$P_{100}$ : 100 kt/yıl klor kapasiteli bir tesis için EUR/t yıllık klor kapasitesi cinsinden yatırım maliyetleri;

$C$ : kt/yıl cinsinden klor kapasitesi;

$P_C$ :  $C$  klor kapasiteli bir tesis için EUR/t yıllık klor kapasitesi cinsinden yatırım maliyetleri.

Dolayısıyla klor kapasitesi 100 kt/yıl olan bir tesis için 400 EUR/t  $\text{Cl}_2$  kapasitesi düzeyindeki yatırım maliyeti, klor kapasitesi 50 kt/yıl olan bir tesis için 492 EUR/t  $\text{Cl}_2$  kapasitesi ve klor kapasitesi 200 kt/yıl olan bir tesis için 325 EUR/t  $\text{Cl}_2$  kapasitesi olacaktır.

#### Yatırım maliyetleri

Tablo 4.4'te, akım yoğunluğuna bağlı olarak hücre odasına ilişkin yatırım maliyetleri aralıkları verilmektedir. Elektrolizörler ve yardımcı ekipmanlar için aralıklar yapı malzemeleri pazarlarına, binalar ve elektrik tedariki için olan aralıklar ise mevcut tesislerin yeniden kullanım olasılığına bağlıdır. Genel olarak, yatırım maliyetleri 58 ila 284 EUR/ton yıllık  $\text{Cl}_2$  kapasitesi arasında değişiklik gösterebilir [ 232, Euro Chlor 2010 ].

**Tablo 4.4:** Nihai klor kapasitesi 100 kt/yıl olan bir cıva hücreli tesisin hücre odası dönüşümü için yatırım maliyetleri

| Maliyet kalemi                   | Akım yoğunluğu                                                        |            |                     |            |                     |            |
|----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|------------|---------------------|------------|---------------------|------------|
|                                  | 4 kA/m <sub>2</sub>                                                   |            | 5 kA/m <sub>2</sub> |            | 6 kA/m <sub>2</sub> |            |
|                                  | EUR/t yıllık Cl <sub>2</sub> kapasitesi cinsinden yatırım maliyetleri |            |                     |            |                     |            |
|                                  | Minimum                                                               | Maksimum   | Minimum             | Maksimum   | Minimum             | Maksimum   |
| Elektrolizörler                  | 53                                                                    | 106        | 43                  | 85         | 36                  | 71         |
| Yardımcı ekipmanlar              | 33                                                                    | 43         | 26                  | 34         | 22                  | 28         |
| Bina                             | BV                                                                    | 14         | BV                  | 11         | BV                  | 9          |
| Elektrik tedariki                | BV                                                                    | 121        | BV                  | 97         | BV                  | 81         |
| <b>Toplam hücre odası</b>        | <b>86</b>                                                             | <b>284</b> | <b>69</b>           | <b>227</b> | <b>58</b>           | <b>189</b> |
| Not: BV = bilgi verilmedi.       |                                                                       |            |                     |            |                     |            |
| Kaynak: [ 232, Euro Chlor 2010 ] |                                                                       |            |                     |            |                     |            |

Bir tesisin diğer bölümlerinin dönüştürülmesine ilişkin yatırım maliyetleri, tasarım akım yoğunluğuna değil, çoğunlukla üretim kapasitesine bağlıdır. Klor kapasitesi 100 kt/yıl ve tasarım akım yoğunluğu 5 kA/m<sup>2</sup> olan bir cıva hücreli tesisin dönüştürülmesi için yatırım maliyetleri 214 ile 553 EUR/t yıllık Cl<sub>2</sub> kapasitesi arasında değişmektedir (Tablo 4.5). Hücre odası dışında, toplam maliyetler, ek tuzlu su arıtma adımlarının gerekliliğine ve yapı malzemeleri ve hizmetlerine ilişkin pazarlara bağlıdır. 4–6 kA/m<sup>2</sup>'lik bir tasarım akım yoğunluğu değişimi göz önüne alındığında, toplam yatırım maliyeti aralığı 203–610 EUR/t yıllık Cl<sub>2</sub> kapasitesine kadar genişler. Buna karşılık, tamamen yeni bir membran hücreli tesisin maliyetlerinin yaklaşık 1.000 EUR/ton yıllık Cl<sub>2</sub> kapasitesi olduğu tahmin edilmektedir. Bu durumda, bir dönüşümün yatırım maliyetleri yeni bir tesisin yatırım maliyetlerinin %20-60'ına karşılık gelir [ 232, Euro Chlor 2010 ].

**Tablo 4.5: 100 kt/yıl klor kapasiteli ve 5 kA/m<sup>2</sup> tasarım akım yoğunluğuna sahip cıva hücreli bir tesisin dönüştürülmesi için yatırım maliyetleri**

| Maliyet kalemi                                                                                                                                                                                                                                   | EUR/t yıllık<br>Cl <sub>2</sub> kapasitesi cinsinden yatırım<br>maliyetleri <sup>(1)</sup> |            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
|                                                                                                                                                                                                                                                  | Minimum                                                                                    | Maksimum   |
| Hücre odası ve elektrik tedariki (5 kA/m <sup>2</sup> )                                                                                                                                                                                          | 69                                                                                         | 227        |
| Çevre birimleri (elektrolit devreleri)                                                                                                                                                                                                           | 10                                                                                         | 16         |
| Kostik deriştirme (3 etki)                                                                                                                                                                                                                       | 33                                                                                         | 50         |
| Ara tampon tankı                                                                                                                                                                                                                                 | BV                                                                                         | 10         |
| Tuzlu su devresi                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                            |            |
| Parlatma filtreleri                                                                                                                                                                                                                              | 11                                                                                         | 15         |
| Sertlik giderme                                                                                                                                                                                                                                  | 14                                                                                         | 20         |
| Klorsuzlaştırma                                                                                                                                                                                                                                  | 3                                                                                          | 4          |
| Klorat giderme                                                                                                                                                                                                                                   | BV                                                                                         | 10         |
| Sülfat giderme                                                                                                                                                                                                                                   | BV                                                                                         | 15         |
| Klor devresi (sıvılaştırma)                                                                                                                                                                                                                      | BV                                                                                         | 27         |
| Hidrojen soğutma                                                                                                                                                                                                                                 | BV                                                                                         | 2          |
| Soğutma suyu                                                                                                                                                                                                                                     | BV                                                                                         | 7          |
| <b>Ekipmanlar ve tesis için toplam</b>                                                                                                                                                                                                           | <b>140</b>                                                                                 | <b>403</b> |
| Mühendislik                                                                                                                                                                                                                                      | 36                                                                                         | 51         |
| Orantılı ve başlangıç maliyetleri                                                                                                                                                                                                                | 10                                                                                         | 28         |
| Diğer (%10)                                                                                                                                                                                                                                      | 18                                                                                         | 45         |
| Artış ve finans maliyetleri                                                                                                                                                                                                                      | 10                                                                                         | 26         |
| <b>Toplam dönüşüm</b>                                                                                                                                                                                                                            | <b>214</b>                                                                                 | <b>553</b> |
| <sup>(1)</sup> Eski cıva hücreli tesisin hizmetten çıkarılmasına ilişkin maliyetler ve diğer ekipmanların değiştirilmesi veya yenilenmesine ilişkin maliyetler dahil değildir.<br>Not: BV = bilgi verilmedi.<br>Kaynak: [ 232, Euro Chlor 2010 ] |                                                                                            |            |

Tablo 4.6'da, 1992 ve 2009 yılları arasında gerçekleştirilen dönüşümler için 190 ila 670 EUR/t yıllık Cl<sub>2</sub> kapasitesi arasında değişen yatırım maliyetlerinin örnekleri verilmiştir.

**Tablo 4.6: Cıva hücreli tesislerin bildirilen dönüştürme maliyetlerinin karşılaştırılması**

| Şirket, konum, dönüşüm yılı                                | kt/yıl cinsinden klor kapasitesi | Orijinal para biriminde yatırım maliyetleri | EUR cinsinden yatırım maliyetleri (para birimi dönüştürme tarihi) | EUR/t yıllık Cl <sub>2</sub> kapasitesi cinsinden yatırım maliyetleri | Açıklamalar [Referans]                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
|------------------------------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Brückl'de (Avusturya) Donau Chemie, 1999                   | 60                               | 200 milyon ATS                              | 14,5 milyon (sabit EMU çevrim kuru)                               | 242                                                                   | Güç kaynağı ve hücre odası binası yeniden kullanıldı; akış yönünde yapılan modifikasyonlar ve artan HCl ve ağartıcı üretimi kapasitesi gibi dönüştürme dışı maliyetler dahil; saha temizliği dahil değildir [ 226, Schindler 2000 ], [ 234, UBA AT 1998 ].                                                                 |
|                                                            |                                  | 160 milyon ATS                              | 11,6 milyon (sabit EMU çevrim kuru)                               | 194                                                                   | Saf dönüştürme maliyetleri; tahmini atık bertaraf maliyetleri dahil [ 226, Schindler 2000 ], [ 234, UBA AT 1998 ].                                                                                                                                                                                                         |
| Dormagen'de (Almanya) Bayer, 1999                          | 300                              | 240 milyon DEM                              | 122,7 milyon (sabit EMU çevrim kuru)                              | 409                                                                   | Mühendislik ve inşaat dahil toplam maliyetler (yeni ekipmanlar: 170 milyon DEM); hücre odası binası, tuzlu su filtreleme, H <sub>2</sub> ve Cl <sub>2</sub> gaz arıtma tesisleri ve kompresörleri yeniden kullanıldı; çoğu Hg hücresinin sökülmesi dahil değildir [ 230, Schubert 2000 ], [ 231, Chemie Produktion 2000 ]. |
| Sarpsborg'da (Norveç) Borregaard, 1997                     | 40                               | 210 milyon NOK                              | 26,6 milyon (Ekim 1997)                                           | 665                                                                   | Redresörler yeniden kullanıldı; yeni hücre odası; yeni tuzlu su devresi; bir atık depolama sahasının inşası; dönüştürme dışı maliyetler dahildir [ 227, de Flon 1998 ].                                                                                                                                                    |
| Hernani'de (İspanya) Electroquímica de Hernani, 2002       | 15                               | 6,12 milyon EUR                             | 6,12 milyon EUR                                                   | 408                                                                   | Hidrojen arıtma ve klor gazı kurutma, sıkıştırma, sıvılaştırma ve soğurma ünitesi yeniden kullanıldı; yeni hücre odası, yeni tuzlu su devresi, yeni redresörler, yeni kostik deriştirme ünitesi; kontaminasyon giderme dahildir, toprak temizliği dahil değildir [ 235, ANE 2010 ].                                        |
| Sabiñánigo'da (İspanya) Ercros, 2009                       | 30                               | 20 milyon EUR                               | 20 milyon EUR                                                     | 667                                                                   | Hücre odası, redresörler, hidrojen arıtma ve klor soğurma ünitesi yeniden kullanılmıştır. Yeni klor gazı kurutma, yeni klor sıkıştırma ve sıvılaştırma, yeni tuzlu su devresi, yeni kostik deriştirme ünitesi; kontaminasyon giderme dahildir, toprak temizliği dahil değildir [ 235, ANE 2010 ].                          |
| Ellesmere Port'ta (Birleşik Krallık) Associated Ocel, 1992 | 40                               | 11,6 milyon GBP                             | 14,5 milyon (Ocak 1995)                                           | 362,5                                                                 | 'Eski' maliyetler (önceden uygulama deneyimi yok); tesisin kontamine olmuş kısımlarının (toprak hariç) temizlenmesini ve bertaraf edilmesi dahil [ 225, Lott 1995 ].                                                                                                                                                       |



Genel olarak, 600 EUR/ton yıllık  $Cl_2$  kapasitesi düzeyinin üzerindeki dönüştürme maliyetleri, atık depolama sahası inşaatı, saha temizliği, kapasite artışı vb. gibi dönüşümle doğrudan ilgili olmayan maliyetleri de içerir. 400 ve 600 EUR/ton yıllık  $Cl_2$  kapasitesi arasındaki maliyetler genellikle yeni hücre odası, güç kaynağı, atık bertarafı, akış yönündeki ünitelerde değişiklikler vb. içerir. Bildirilen minimum dönüştürme maliyetleri 200'ün altındaki rakamlar ile 400 EUR/t yıllık  $Cl_2$  kapasitesi arasında değişir ve genellikle atık bertarafı ve/veya kontamine parçaların temizlenmesine ilişkin bazı maliyetleri içerir.

Üretim kaybı maliyeti, dönüştürme ekonomisinde önemli bir rol oynayabilir. Kapanma süresini en aza indirmek için prefabrikasyon gibi teknikler vardır. Brückl'deki (Avusturya) Donau Chemie tesisi 1999 yazında dönüştürülmüştür ve membran hücreleri kurulurken cıva hücreleri %80 üretim hızında çalışıyordu. Hücrelerin ve sistem bileşenlerinin değiştirilmesi sırasında, tesis Pazartesi gecesinden Cuma'ya (4 gün) kadar kapatılmıştır [ 226, Schindler 2000 ], [ 234, UBA AT 1998 ].

Artan klor talebinden yararlanarak Uerdingen'deki (Almanya) Bayer tesisinde kademeli bir dönüşüm gerçekleştirilmiştir. Aynı yapı kullanılabilmiş ve herhangi bir deriştirme tesisi veya gaz arıtma tesisine ihtiyaç duyulmamıştır. Membran hücresi ünitesindeki üretim, cıva hücrelerini kapatarak ve mümkün olduğunda iki teknik arasındaki talebi dengeleyerek aşamalı olarak artırılmıştır [ 224, Bayer 1998 ]. Ancak, endüstri, temelde cıvanın yeni ekipmanlarda çapraz kontaminasyonu ve güç kaynağında olası uyarılama ihtiyacı nedeniyle, adım adım dönüştürmenin tam bir dönüştürmeye kıyasla ekonomik olarak cazip olmadığını bildirmektedir.

#### *Ekonomik faydalar*

Cıva hücrelerinin membran hücrelerine dönüştürülmesinden kaynaklanan ekonomik faydalar şunlarla ilişkilidir [ 97, Concorde 2006 ], [ 225, Lott 1995 ], [ 227, de Flon 1998 ]:

- enerji tüketiminin azalması;
- bakım ihtiyacı ve iş gücü ihtiyacının azalması;
- cıva emisyonunun azaltılması, cıva ile kontamine olmuş atıkların izlenmesi, arıtılması ve bertaraf edilmesi ve çalışanların tıbbi gözetimi/tedavisiyle ilişkili maliyet tasarrufları.

Tablo 4.7'de, bir cıva hücreli tesisin dönüştürülmesinden kaynaklanan yıllık ekonomik faydaların tahmini değerleri verilmektedir. Tasarrufların çoğu enerji tüketiminin azalmasından kaynaklanırken, bu örnekte enerji ile ilgili olmayan faydalar %15-21'dir. Bu tasarrufların bir kısmı, esas olarak kostik deriştirme amaçlı buhar tüketimindeki artışla ve aynı zamanda bir membran hücreli tesisi işletmek için gereken kimyasalların daha yüksek maliyetleriyle dengelenir [ 308, UNEP 2012 ].

**Tablo 4.7: 100 kt/yıl klor kapasiteli bir cıva hücreli tesisin dönüştürülmesinden elde edilen ekonomik faydaların tahmini değerleri**

| Maliyet kalemi                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | Dönüştürmeden kaynaklanan EUR/üretilen t klor cinsinden tasarruflar |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Enerji tüketimi                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 45 <sup>(1)</sup>                                                   |
| Cıva ile kontamine olmuş atıkların arıtılması (geri dönüşüm, damıtma, nakliye, depolama ve/veya bertaraf)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 3–5 <sup>(2)</sup>                                                  |
| Atık sudan cıvanın uzaklaştırılması                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 2–3                                                                 |
| Atık gaz ve ürünlerden cıvanın uzaklaştırılması, cıvanın izlenmesi                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | < 1                                                                 |
| İşçilik maliyetleri (daha az bakım ihtiyacı)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 2                                                                   |
| İşçilik maliyetleri (cıva emisyonu azaltma, izleme, raporlama ve tıbbi gözetim için daha az ihtiyaç)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 1                                                                   |
| <b>Toplam</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | <b>53–57</b>                                                        |
| <p>(1) Elektrik tüketimindeki ve elektrik fiyatlarındaki fiili azalmaya bağlı olarak. 45 EUR/üretilen t klor düzeyinde bir tasarruf, 45 EUR/MWh düzeyinde enerji maliyetleriyle enerji tüketiminin 1,0 MWh/üretilen t klor kadar azalmasından kaynaklanabilir.</p> <p>(2) Üretilen atık miktarına ve bu atığın arıtılmasına ilişkin özel maliyetlere (kg başına) bağlı olarak. 5 EUR/üretilen t klor düzeyinde bir tasarruf, 50 t/y düzeyinde bir atık miktarından (Tablo 3.37 ve Tablo 3.38), 100 kt/y düzeyinde bir klor üretiminden ve 10 EUR/kg düzeyinde atık arıtma maliyetlerinden kaynaklanabilir.</p> <p>Kaynak: [ 97, Concorde 2006 ]</p> |                                                                     |

#### Geri ödeme süresi

Yatırım ve elektrik maliyetlerine ve ayrıca elektrik tasarruflarına bağlı olarak bir elektroliz ünitesinin değiştirilmesi için basit geri ödeme sürelerinin maliyet hesaplaması Bölüm 4.3.2.3.1'de verilmiştir. Bir cıva hücreli tesisin dönüştürülmesi için tespit edilen 10 yıllık geri ödeme süresi (elektrik fiyatı: 50 EUR/MWh; elektrik tasarrufu: 1.0 MWh/üretilen t klor; yatırım maliyetleri: 500 EUR/t yıllık klor kapasitesi), diğer yerlerde bildirilen geri ödeme süreleri ile kabaca uyumludur: Tipik olarak 10 yıl [ 97, Concorde 2006 ] veya 11,6–20,4 yıl [ 308, UNEP 2012 ]. Bazı durumlarda, geri ödeme süreleri daha kısa olup bunun bir örneği Sarpsborg'daki (Norveç) Borregaard tesisidir ve geri ödeme süresi beş yıl olarak bildirilmiştir [ 227, de Flon 1998 ], [ 309, Toxics Links 2012 ].

Kimya endüstrisi için referans olarak, enerji tasarruflu ekipman yatırımları için talep edilen ortalama geri ödeme süresi yaklaşık üç yıldır. Yalnızca çevreci bir imaj veya CO<sub>2</sub> azaltma hedeflerine ulaşılması gibi ek avantajlar sunabilecek belirli projeler için beş yıldan fazla bir geri ödeme süresi kabul edilebilir [ 114, Delfrate ve Schmitt 2010 ]. Değişen pazarlar, endüstrinin yeniden yapılandırılması, tesisin eskimesi veya ortalamanın altında dönüştürme maliyetleri gibi başka ekonomik faktörler devreye girmediği sürece, dönüşüme yapılacak bir yatırım, tipik olarak beş yıldan daha kısa bir geri ödeme süresi arayan bir endüstri için (40 yıldan fazla beklenen tesis ömrüne rağmen) genellikle cazip değildir [ 97, Concorde 2006 ]. Başka bir ekonomik teşvik, Volterra'daki Altair Chimica tesisi ve Rosignano'daki Solvay tesisi (her ikisi de İtalya'da) örneğinde olduğu gibi devlet sübvansiyonları olabilir [ 239, COM 2005 ].

Bu nedenle, Euro Chlor'a göre, daha fazla kapasite ihtiyacı veya tesis doğal ömrünün sonuna yaklaşırken yüksek enerji veya bakım maliyetleri gibi özel durumlarda dönüşümler yeterince karlıdır. Cıva hücrelerinin çoğu 1970'lerin ortalarına kadar kurulmuştu ve ekonomik tesis ömürleri, işletme ve bakım koşullarına bağlı olarak 40–60 yıl arasında olabilir [ 237, Lindley 1997 ].

AB-27 ve EFTA ülkelerinde, elektrik enerjisinin maliyeti, temel enerji kaynağına ve tedarikçilerle müzakere edilen sözleşmelerin türüne fazlasıyla bağlıdır, ancak ülkeler ve bölgeler arasındaki

göreceli farklılıklar devam etmektedir. Bir cıva hücreli tesisi ekonomik kılan özel koşullar, elektrik enerjisinin fiyatının keskin bir şekilde artması durumunda değişebilir; bu durumda membran hücresi tekniğine bir dönüşüm ekonomik olarak daha cazip hale gelebilir.

### Akış aşağı yönündeki üretim faaliyetleri üzerindeki etki

Üretilen klorun çoğu, tesis içinde ya da diğer şirketler tarafından kimyasal bir ara madde olarak kullanılmaktadır. Dolayısıyla, dönüşümle ilişkili üretimin durma süresi ve PVC gibi akış yönü ürünlerinin üretimi üzerindeki etki önemli noktalardır. Kostik kullanıcıları klor-alkali üretimindeki kısıtlamalardan da etkilenecektir.

### Uygulamanın itici gücü

Bu tekniğin uygulanması için itici güçler şunları içerir:

- çevre mevzuatı;
- enerji tüketimi ile ilgili maliyetlerin azaltılması;
- mevcut bir tesisin kapasite artışı.

### Örnek tesisler

1980'lerin başından beri dünya genelinde 50'den fazla klor-alkali tesisi membran hücresi tekniğine dönüştürülmüştür [ 229, Oceana 2007 ]. Örnek tesisler Tablo 4.6'da listelenmiştir.

### Referans literatür

[ 97, Concorde 2006 ], [ 114, Delfrate ve Schmitt 2010 ], [ 211, Dibble ve White 1988 ], [ 224, Bayer 1998 ], [ 225, Lott 1995 ], [ 226, Schindler 2000 ], [ 227, de Flon 1998 ], [ 228, PPG 2007 ], [ 229, Oceana 2007 ], [ 230, Schubert 2000 ], [ 231, Chemie Produktion 2000 ], [ 232, Euro Chlor 2010 ], [ 234, UBA AT 1998 ], [ 235, ANE 2010 ], [ 236, EIPPCB 2011 ], [ 237, Lindley 1997 ], [ 308, UNEP 2012 ], [ 309, Toxics Links 2012 ], [ 333, Euro Chlor 2012 ]

## 4.1.3 Hizmetten çıkarma

### 4.1.3.1 Hizmetten çıkarma planı

#### Açıklama

Bu teknik, cıva hücreli tesisler için bir hizmetten çıkarma planının hazırlanması ve uygulanmasını içerir. Uygulama aşaması, bir çalışma alanının kurulmasını, hücrelerin boşaltılmasını ve metalik cıvanın taşınmasını ve ayrıca ekipman ve binaların sökülmesini, yıkımını ve kontaminasyonunun giderilmesini içerir. Son olarak, kalan atıklar kısa bir süre için sahada depolanabilir, nakledilebilir ve bertaraf edilmeden önce ayrıca arıtılabilir.

#### Teknik açıklama

##### 1. Hizmetten çıkarma planının hazırlanması

Hizmetten çıkarma planı genellikle klor-alkali tesisinin yönetiminden bir ekip tarafından hazırlanır. Dış yüklenicilerin işin en başından ekibe dahil edilmesinin faydalı olduğu bilinmektedir. Plan, resmi bir başvuru göndermeden önce izin veren makamlarla paylaşılabilir. Planda genellikle şunlar ele alınır [ 94, Euro Chlor 2009 ]:

- sağlık ve güvenlik konuları da dahil olmak üzere uygulamanın tüm aşamaları için prosedür ve talimatların sağlanması;
- cıva kullanımı konusunda deneyimi olmayan personel için ayrıntılı bir eğitim ve denetim programının sağlanması;
- uygun bir çalışma alanının sağlanması;
- cıva kullanım ve taşıma ekipmanlarının sağlanması (örneğin. konteynerler, vinçler, forkliftler, konteynerleri doldurmak için kullanılacak cihazlar);
- geri kazanılacak metalik cıva miktarının belirlenmesi;

- bertaraf edilecek atık miktarının ve içindeki cıva kontaminasyonunun tahmini;
- hizmetten çıkarma veya dönüştürmenin tamamlanmasından sonra da uygun bir süre boyunca hava, su ve atıklardaki cıvanın izlenmesi;
- personel için sağlık kontrolleri ve biyolojik cıva izleme;
- nakliye, depolama ve bertaraf planlaması.

## 2. Bir çalışma alanı düzenlenmesi

Ekipmanların sökülmesi, yıkılması ve kontaminasyonunun giderilmesi için çalışma alanı, mevcut hücre odasının bodrum katı veya hizmetten çıkarma faaliyeti için hazırlanmış bir kontaminasyon giderme platformu olabilir. Uygun çalışma alanları aşağıdaki özelliklere sahiptir [ 94, Euro Chlor 2009 ]:

- iyi tanımlanmış, gerekirse etrafı bordürle çevrilmiş;
- yağmur suyunu almaması için bir çatı ile kaplı;
- cıva dökülmelerini bir toplama havuzuna yönlendirmek için düz, eğimli, geçirimsiz bir zemin ile donatılmış;
- dökülmelerin kolayca belirlenmesini ve temizlenmesini sağlamak için iyi aydınlatılmış;
- cıvayı emebilecek ve/veya dökülen malzemelerin temizlenmesini önleyebilecek engellerden ve döküntülerden (örneğin ahşap paletler) arındırılmış;
- yıkama için su şebekesine bağlı;
- dökülmeleri hızla temizlemek için aktif karbon filtreli çekme ekipmanı ile donatılmış;
- atık su arıtma sistemine bağlı.

## 3. Hücrelerin boşaltılması ve metalik cıvanın taşınması

Genel olarak, cıva emisyonları, cıvayla teması en aza indirerek azaltılabilir. Bu nedenle tüm geri kazanım, temizleme ve dolum işlemlerinin bu amaç için yeterli altyapıya sahip olması muhtemel olan klor-alkali tesisinde yapılması avantajlı olur [ 222, Euro Chlor 2007 ].

2011/97/AB Direktifinde, atık depolama sahalarında metalik cıvanın bir yıldan fazla bir süre boyunca depolanması amacıyla kullanılan kaplara ilişkin şartlar belirtilmektedir. Kaplar korozyona ve darbeye dayanıklı olacaktır. Dolayısıyla kaynaklı kaplar kullanılmamalıdır. Yeterli boşluğun mevcut olmasını ve sıvının yüksek sıcaklıktan dolayı genleşmesinin bir sonucu olarak kapta sızıntı veya kalıcı bozulma meydana gelmemesini sağlamak için konteynerin maksimum doluluk oranı hacimce %80 olmalıdır. Kaplar özellikle aşağıdaki spesifikasyonlara uygun olacaktır [ 282, Direktif 2011/97/EU 2011 ]:

- kap malzemesi: karbon çeliği (asgari ASTM A36) veya paslanmaz çelik (AISI 304, 316L);
- kaplar gaz ve sıvı geçirmez olacaktır;
- kabın dış tarafı depolama koşullarına dayanıklı olacaktır;
- kabın tasarım tipi, Tehlikeli Malların Taşınmasına İlişkin BM Tavsiyeleri, Testler ve Kriterler El Kitabı Bölüm 6.1.5.3 ve 6.1.5.4'te açıklanan düşme testini ve sızdırmazlık testlerini başarıyla geçmelidir.

Hücrelerin boşaltılması ve metalik cıvanın kaplara aktarılması için uygun bir prosedür şunları içerir [ 94, Euro Chlor 2009 ]:

- cıva emisyonlarını azaltmak için mümkünse sistemi kapalı tutmak;
- hidrojen oluşumu riskini önlemek amacıyla kalıntı sodyumu uzaklaştırmak için cıvanın yıkanması (örneğin, çıkan yıkama suyu pH  $7 \pm 0,5$ 'te ve özgül ağırlığı 1,0'da stabilize olana kadar her bir hücrenin cıvasını yıkama suyuyla dolaştırarak);

- mümkünse cazibeli aktarımı kullanmak;
- cıvanın kontamine olmadığını kontrol edilmesi ve gerektiğinde pas ve kauçuk parçacıkları gibi katı safsızlıkların giderilmesi için filtreleme veya durultma uygulanması;
- su gibi diğer sıvıların cıva kaplarına aktarılmasını önlemek;
- aşırı basınçlardan kaçınmak için kapları hacimsel kapasitelerinin  $\leq$  %80'ine kadar doldurmak;
- dolumdan sonra kapların hava geçirmez şekilde kapatılması;
- kapların ilgili mevzuata göre tartılması ve etiketlenmesi;
- boş hücrelerin bir alkali hidrojen peroksit solüsyonu ve su ile yıkanması, ardından hücreler sökülene kadar cıva emisyonlarını azaltmak için su ile doldurulması.

#### 4. Sökme, yıkım ve kontaminasyon giderme

Sökme, yıkım ve kontaminasyon giderme sırasında cıva emisyonlarını azaltmak için önerilen teknikler arasında şunlar yer alır [ 94, Euro Chlor 2009 ], [ 274, Ancery 2011 ], [ 276, Fransız Bakanlığı 2010 ]:

- eski tesisin işletilmesinde deneyimli bazı personelin sürece dahil edilmesi;
- mümkünse, ekipmanlarda sıcak kesim yerine soğuk kesim uygulanması;
- yüzeylerin temizliği için yüksek basınç kullanılıyorsa cıva damlacıklarının dağılmasına karşı önlem alınması (örneğin atık gazların arıtıldığı kapalı alanlar);
- kontamine olan ekipmanların uygun alanlarda depolanması (örneğin çelik, depolama sırasında terleyebilen cıva ile yüksek oranda kontamine olabilir);
- çalışma alanının zemininin sık sık yıkanması;
- aktif karbon filtreli çekme ekipmanı kullanılarak cıva dökülmelerinin hızlı bir şekilde temizlenmesi;
- atık akışlarının hesaplanması (kaynak, kütle, hacim, cıva derişimi ve varış yeri).

Genel olarak, cıva ile kontamine olan atıklar, kontamine olmayan atıklardan mümkün olduğunca ayrılır. Kontaminasyon gidermenin amacı, cıvayı tercihen metalik cıva olarak daha az miktarda bir atık şeklinde yoğunlaştırmaktır. Kullanılan teknikler, üretimde cıva hücreli tesislerde kullanılanlarla aynıdır, ancak çok daha yüksek miktarların kısa sürede taşınması nedeniyle bazı uyarlamalar gerekebilir [ 94, Euro Chlor 2009 ].

Katı atıklar için çeşitli arıtma teknikleri kullanılmaktadır [ 87, Euro Chlor 2006 ], [ 94, Euro Chlor 2009 ]:

- Mekanik ve fiziksel işlemler: Bunlar, su ile yıkama (basıncılı veya basınçsız), ultrasonik titreşim ve uygun yüzeye tutundurma veya yoğunlaşma sistemlerine sahip elektrikli süpürgeleri içerir. Önemli miktarlarda metalik cıva mevcutsa mekanik ve fiziksel işlemler uygundur.
- Kimyasal işlem: Buna hipoklorit, klorlu tuzlu su veya hidrojen peroksit ile arıtma dahildir. Sıvı akışları aşağıda açıklandığı gibi arıtılır.
- Isıl işlem: Damıtma özel olarak tasarlanmış ünitelerde gerçekleştirilir. Cıva metalik cıva olarak geri kazanılır.

Uygun kontaminasyon giderme tekniğinin seçilmesi, cıvanın konumuna, konsantrasyonuna ve her bir malzeme kategorisi için kimyasal durumuna bağlıdır. Örneğin, açığa çıkan cıvanın geri kazanıldığı ultrasonik titreşim, belirli boyutta gözeneklere sahip aktif karbon türleri ile etkilidir, ancak diğer malzemelerle etkili değildir. Yüksek su veya organik madde içerikli, düşük cıva içerikli veya bu teknik için uygun olmayan bir durumdaki cıva (örneğin cıva sülfid) içeren atıklar için damıtma teknik olarak zor veya maliyetlidir. Damıtma, normal işletim sırasında birçok cıva hücreli tesis tarafından kullanılır. Bu tesislerin bazılarının, hizmetten çıkarma sırasında kullanılabilecek kendi damıtma üniteleri vardır; diğerleri ise dışarıdan bir damıtma şirketinden hizmet satın alır [ 59, Euro Chlor 2010 ], [ 94, Euro Chlor 2009 ].

Uygun kontaminasyon giderme işleminden sonra çelik yapılar, bakır veya alüminyum baralar gibi malzemeler genellikle ham madde olarak geri dönüştürülebilir [ 94, Euro Chlor 2009 ]. Membran hücresi tekniğine geçiş durumunda, tuzlu su sistemi ve klor ve hidrojen için işleme sistemleri, uygun kontaminasyon giderme işleminden sonra sıklıkla yeniden kullanılabilir (Bölüm 4.1.2).

Tablo 4.8’de, hizmetten çıkarma ve olası kontaminasyon giderme teknikleri sırasında ortaya çıkan kontamine olmuş katı maddelere genel bir bakış sunulmaktadır.

**Tablo 4.8: Hizmetten çıkarma ve olası kontaminasyon giderme teknikleri sırasında ortaya çıkan kontamine katı maddelere genel bakış**

| Malzeme                                                                                                                     | Ağırlıkça % olarak tipik Hg içeriği | Açıklamalar                   | Olası kontaminasyon giderme tekniği |                |                     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|----------------|---------------------|
|                                                                                                                             |                                     |                               | Mekanik ve fiziksel işlem           | Kimyasal işlem | Isıl işlem          |
| Depolama tanklarından ve çukurlarından kaynaklanan çamur                                                                    | 10–30                               | Islak                         | Evet                                | Hayır          | Evet                |
| Çökeltme çukurlarından, drenajlardan vb. kaynaklanan çamur                                                                  | 2–80                                | Islak                         | Evet                                | Hayır          | Evet                |
| Hidrojen saflaştırmasından kaynaklanan kükürtlü veya iyotlu aktif karbon                                                    | 10–20                               | Kuru                          | Evet <sup>(1)</sup>                 | Evet           | Hayır               |
| Kostik filtrelerden kaynaklanan aktif karbon                                                                                | ≤ 40                                | Islak                         | Evet                                | Hayır          | Evet                |
| Ayrıştırıcılardan kaynaklanan grafit                                                                                        | 2                                   | Gözenekli                     | Evet                                | Evet           | Evet                |
| Kauçuk/dolgu                                                                                                                | değişken                            | Açıklama yok                  | Evet                                | Evet           | Hayır               |
| Tuğla/beton                                                                                                                 | 0,01–0,1                            | Kuru                          | Evet                                | Evet           | Evet                |
| Ebonit kaplı hücre bileşenleri (anot kapakları, uç kutuları, yan duvarlar, boru tesisatı)                                   | değişken                            | Homojen olmayan kontaminasyon | Evet                                | Evet           | Hayır               |
| Çelik (hücreler, ayrıştırıcılar, bölme duvarları, H <sub>2</sub> soğutucular, taban plakaları, Hg pompaları, boru tesisatı) | 0,001–1                             | Yüzey kontaminasyonu          | Evet                                | Evet           | Evet                |
| Plastik ekipman                                                                                                             | < 0,1                               | Yüzey kontaminasyonu          | Evet <sup>(2)</sup>                 | Hayır          | Hayır               |
| Bakır iletkenler                                                                                                            | 0,04                                | Yüzey kontaminasyonu          | Evet                                | Hayır          | Evet <sup>(3)</sup> |
| Hücre yalıtım macunu (beton katmanlar)                                                                                      | 0,01                                | Açıklama yok                  | Evet <sup>(1)</sup>                 | Hayır          | Hayır               |
| Asfalt                                                                                                                      | 1–20                                | Homojen olmayan kontaminasyon | Evet                                | Hayır          | Hayır               |
| Beton ve alt zemin                                                                                                          | değişken                            | Homojen olmayan kontaminasyon | Evet                                | Hayır          | Evet                |
| Ahşap                                                                                                                       | değişken                            | Açıklama yok                  | Evet                                | Hayır          | Hayır               |
| Toprak                                                                                                                      | değişken                            | Homojen olmayan kontaminasyon | Evet                                | Hayır          | Evet                |
| Ayrıştırıcı geciktirme (ısı yalıtımı)                                                                                       | 0,03                                | Açıklama yok                  | Bertaraf edilmeden önce işlem yok   |                |                     |
| Damıtma kalıntıları                                                                                                         | ≤ 0,1                               | Kuru, gözenekli               |                                     |                |                     |
| Ahşap döşeme tahtaları                                                                                                      | 0,05–0,08                           | Homojen olmayan kontaminasyon |                                     |                |                     |

(1) Su ile yıkamak etkili değildir.  
(2) Sadece su ile yıkama etkilidir.  
(3) Birkaç bakır levhadan yapılmış esnek bağlantılar için.

Kaynak: [ 94, Euro Chlor 2009 ]

Çalışma alanı atmosferinde yüksek derişimlerde cıva bulunması beklendiğinde, çalışma alanı kapatılır ve havalandırma havası arıtılır (örneğin kontamine olmuş malzemelerin yüksek basınçlı yıkanması için) [ 274, Ancery 2011 ], [ 276, Fransız Bakanlığı 2010 ]. Atık gazlardan cıva giderme teknikleri şunları içerir: [ 1, Ullmann's 2006 ], [ 87, Euro Chlor 2006 ]:

- iyotlu veya kükürtlü aktif karbon üzerinde yüzeye tutundurma;
- cıva(II) klorür oluşturmak için hipoklorit veya klorlu tuzlu su ile yıkama;
- dolgulu bir kolonda kaya tuzu gibi katı bir substrat üzerinde toplanan dicıva diklorür (kalomel) oluşturmak için klor eklenmesi.

Atık sudan cıvanın uzaklaştırılmasına yönelik teknikler, genellikle büyük cıva damlacıklarının uzaklaştırılması için bir ilk çökeltme adımını içerecektir. İkinci adım için genellikle üç seçenek kullanılır [ 91, Euro Chlor 2011 ]:

- Cıvayı tamamen oksitlenmiş formuna dönüştürmek için hipoklorit, klor veya hidrojen peroksit gibi oksitleyici maddelerin kullanılması, ardından iyon değıştirici reçinelerle cıvanın uzaklaştırılması. Reçinelerin rejenerasyonu, daha fazla işlem gerektiren bir sıvının elde edilmesine yol açar.
- Hipoklorit, klor veya hidrojen peroksit gibi oksitleyici maddelerin kullanılması ve böylelikle cıvanın tamamen oksitlenmiş formuna dönüştürülmesi, cıva sülfid olarak çökeltme ve ardından filtreleme. Çökelti katı atık olarak arıtılır.
- Cıvayı tamamen element formuna dönüştürmek için hidroksilamin gibi indirgeyici maddelerin kullanılması, ardından birleştirmeye uzaklaştırma ve metalik cıvanın geri kazanılması ve ardından aktif karbon üzerinde yüzeye tutundurma.

Aktif karbon üzerinde yüzeye tutundurmadan önce iyonik cıvayı metalik cıvaya indirmek için bakterilerin kullanıldığı başka bir teknik, biri bu tekniği 2011'de hala kullanan iki tesis tarafından endüstriyel ölçekte test edilmiştir [ 91, Euro Chlor 2011 ], [ 92, Gluszczyk ve diğ. 2007 ].

Koruyucu ekipman ve giysilerin temizlenmesinden kaynaklanan yıkama suyu genellikle cıva ile kontamine atık su olarak arıtılır [ 91, Euro Chlor 2011 ].

Bazı durumlarda, atık sudan cıva giderimi, artık kontaminasyon nedeniyle (örneğin boru tesisatında) hizmetten çıkarma sonrasında da devam eder [ 94, Euro Chlor 2009 ].

Koşullarına bağlı olarak, binalar kontaminasyon giderme işleminden sonra yeniden kullanılabilir. Deneyimler, beton iyi durumdaysa, kontaminasyonun genellikle yüzey tabakasıyla sınırlı olduğunu göstermektedir. Kontaminasyon giderme işlemi, tüm ekipmanların çıkarılmasından sonra duvarların temizlenmesi ve ardından geçirimsiz bir yüzey elde etmek için kaplama veya boyama ile gerçekleştirilebilir. Beton zeminin üst tabakası da dahil olmak üzere yapısal olmayan malzemelerin yenilenmesi gerekli olabilir. Ayrıca genellikle tesis içinde veya çevresinde bulunan mevcut atık su toplama sistemlerinin temizliği veya gerekirse yenilenmesi de gerçekleştirilir [ 94, Euro Chlor 2009 ].

Saint Auban'daki (Fransa) Arkema tesisinde bulunan hücre odasının sökülmesi aşağıdaki sırayla gerçekleştirilmiştir [ 276, French Ministry 2010 ]:

- Beton parçaların sökülmesi ve ortaya çıkan taş parçalarının içeriğindeki cıva nedeniyle ayrıştırılması.
- Su püskürterek toz oluşumunun önlenmesi.
- Bina yapısının sökülmesi (sırasıyla kirişler, tuğla duvarlar, beton temel döşemesi ve son olarak çatı). Çatıyı sökmekten önce, olası sızıntıyı önlemek için bir astar ve bir kum tabakası yerleştirilmiştir.

Tablo 4.9'da hava, su ve atıktaki cıvayı izlemek için kullanılabilecek teknikler listelenmektedir.



Tablo 4.9: Hava, su ve atıktaki cıvayı izleme teknikleri

| Çevre ortamı | İzleme yöntemi                                                                                     | Standart [Referans]                        |
|--------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| Hava         | Kanallardan veya bacalardan çıkan egzoz gazları için manuel yöntem                                 | EN 13211 <sup>(1)</sup> [ 166, CEN 2001 ]  |
|              | Baca gazı için otomatik ölçüm sistemleri                                                           | EN 14884 <sup>(1)</sup> [ 167, CEN 2005 ]  |
|              | İş yeri havasında ölçüm                                                                            | ISO 17733 <sup>(1)</sup> [ 168, ISO 2004 ] |
|              | UV soğurmaya veya altın filmin iletkenlik değişikliğine dayalı olarak çalışan portatif analizörler | [ 184, Euro Chlor 2008 ]                   |
| Su           | Atomik soğurma spektrometrisi                                                                      | EN ISO 12846 [ 175, CEN 2012 ]             |
|              | Atomik floresan spektrometrisi                                                                     | EN ISO 17852 [ 271, CEN 2006 ]             |
| Atık         | Kral suyu sindirimi                                                                                | EN 13657 <sup>(1)</sup> [ 177, CEN 2002 ]  |
|              | Mikrodalga destekli sindirim                                                                       | EN 13656 <sup>(1)</sup> [ 178, CEN 2002 ]  |

<sup>(1)</sup> Standart, suda ilgili kirleticiyi ölçen başka bir standart ile birlikte kullanılmalıdır.

#### 5. Metalik cıvanın sahada kısa süreli depolanması

Taşıma, ileri arıtma ve bertaraftan önce, metalik cıvanın kısa süreliğine sahada depolanması gerekebilir. Uygun depolama tesisleri şu özelliklere sahiptir [ 331, Euro Chlor 2011 ]:

- iyi aydınlatılmış;
- korozyonu önlemek için hava koşullarına dayanıklı;
- yetkisiz erişime karşı güvenli;
- ağır nesneleri taşıyabilecek bir zemine sahip;
- yanıcı veya cıva ile reaksiyona girebilecek maddelerden arındırılmış;
- herhangi bir tek kabın sıvı hacminin %110'unu tutabilen uygun bir ikincil muhafaza ile donatılmış (örneğin metal veya plastik dökülme tepsileri, bir toplama çukuru giden eğimli ve oluklu, çatlaksız, pürüzsüz, geçirimsiz zemin);
- cıvayı emebilecek ve/veya dökülen malzemelerin temizlenmesini önleyebilecek engellerden ve döküntülerden (örneğin ahşap paletler) arındırılmış;
- dökülmeleri hızla temizlemek için aktif karbon filtreli çekme ekipmanı ile donatılmış;
- hem görsel olarak hem de cıva izleme ekipmanları ile periyodik olarak denetlenen.

#### 6. Taşıma, ek arıtma ve bertaraf

Hizmetten çıkarma sırasında ortaya çıkan atıkların taşınması, ek olarak arıtılması ve bertarafı bu belgenin kapsamı dışındadır. İlgili mevzuata Bölüm 4.1.3.2'de değinilmiştir.

#### Elde edilen çevresel faydalar

Bu tekniğin çevresel faydaları şunları içerir:

- hizmetten çıkarma sırasında cıva emisyonlarının azaltılması;
- hizmetten çıkarma sırasında cıva ile kontamine olmuş atık oluşumunun azaltılması.

#### Çevresel performans ve işletme verileri

Saint Auban'daki (Fransa) Arkema tesisinde, su ile yüksek basınçlı yıkama, 4.500 ton metal ve plastiğin tuz madenlerine atılmasını engellemiştir. Ayrıca 407 ton bakır, 230 ton alüminyum ve 1.634 ton çelik kontaminasyon giderme işleminden sonra geri dönüştürülmüştür. Yüksek basınçlı yıkama, bir kontaminasyon giderme çadırında gerçekleştirilmiş, havalandırma havası aktif karbon ile arıtılmış ve yıkama suyu atık su arıtma sistemine gönderilmiştir [ 276, Fransız Bakanlığı 2010 ].

Hizmetten çıkarma sırasında atık gazlardan ve atık sudan cıva gidermek için kullanılan teknikler, cıva hücreli tesislerde normal tesis işletimi sırasında kullanılanlarla aynıdır.

Arıtılmış atık gazlarda cıva derişimi tipik olarak  $\leq 30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 'tür [ 87, Euro Chlor 2006 ]. Sabiñánigo'daki (İspanya) Ercros tesisinin hizmetten çıkarılması sırasında, atmosferdeki ortalama sekiz saatlik cıva derişimi her zaman  $< 20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  olmuştur [ 275, ANE 2010 ].

Atık su için, teknikler genellikle cıva derişimlerini  $10 \text{ mg}/\text{l}$ 'den  $10 \mu\text{g}/\text{l}$ 'nin altına indirebilir [ 91, Euro Chlor 2011 ]. Biyolojik cıva giderimi, daha yüksek kalıntı cıva derişimleri gösterir (tipik olarak  $< 50 \mu\text{g}/\text{l}$ ) [ 91, Euro Chlor 2011 ], [ 92, Gluszczyk ve diğ. 2007 ].

Suya salınan mevcut cıva emisyonu seviyeleri Tablo 3.35'te sunulmaktadır. Bildirilen en düşük maksimum derişim  $1,0 \mu\text{g}/\text{l}$ , en düşük yıllık ortalama derişim  $1,7 \mu\text{g}/\text{l}$  idi. Aralıklar ve yıllık ortalamalar olarak bildirilen veriler dikkate alındığında, anket kapsamındaki tesislerden kaynaklanan cıva emisyonlarının, normal çalışma sırasında tesislerin %13'ünde  $\leq 3,0 \mu\text{g}/\text{l}$ , %17'sinde  $\leq 5,0 \mu\text{g}/\text{l}$ , %22'sinde  $\leq 10 \mu\text{g}/\text{l}$ , %35'inde  $\leq 15 \mu\text{g}/\text{l}$ , %39'unda  $\leq 20 \mu\text{g}/\text{l}$  ve %43'ünde  $\leq 30 \mu\text{g}/\text{l}$  olduğu tahmin edilebilir [ 57, CAK TÇG 2012 ]. İyi performans gösteren tesislerden alınan örnek veriler Tablo 4.10'da gösterilmektedir.

**Tablo 4.10: 2008-2011 yılları arasında AB-27'de suya salınan cıva emisyonu düşük olan cıva hücreli tesislerden örnek veriler**

| Tesis, konumu                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Cıva emisyonlarını azaltma tekniği                                                  | Suya salınan cıva emisyonları                       |                                                            | Referans yıl | Referans koşullar                             |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|--------------|-----------------------------------------------|
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                     | $\mu\text{g/l}$ cinsinden derişimler <sup>(1)</sup> | $\text{g/t}$ yıllık $\text{Cl}_2$ kapasitesi cinsinden yük |              |                                               |
| Ibbenbüren'de (Almanya) AkzoNobel                                                                                                                                                                                                                                                                           | Tuzlu su ile oksidasyon, kumla filtreleme, aktif karbonla filtreleme, iyon değişimi | 1,68                                                | 0,00                                                       | 2010         | Sürekli ölçüm                                 |
| Uerdingen'de (Almanya) Bayer <sup>(2)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                 | BV                                                                                  | < ts-1                                              | 0,00                                                       | 2009         | Sürekli ölçüm                                 |
| INEOS Stenungsund'da (İsveç) ChlorVinyls                                                                                                                                                                                                                                                                    | Hidrazin ile indirgeme, ayrıştırma, kumla filtreleme ve aktif karbonda soğurma      | 5-12                                                | 0,00                                                       | 2011         | Sürekli ölçüm                                 |
| INEOS Tessenderlo'da (Belçika) ChlorVinyls                                                                                                                                                                                                                                                                  | HgS ayrıştırma ve ön kaplamalı filtre ile filtreleme                                | 10-15                                               | 0,01-0,02                                                  | BV           | Günlük ölçüm                                  |
| INEOS Wilhelmshaven'da (Almanya) ChlorVinyls <sup>(3)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                 | HgS ayrıştırma ve filtreleme                                                        | ~ 9                                                 | 0,006-0,008                                                | BV           | Sürekli ölçüm                                 |
| Tavaux'ta (Fransa) Solvay <sup>(2)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                    | HgS çökeltme                                                                        | 1-3                                                 | 0,00                                                       | 2009         | 24 saatlik kompozit numunelerin günlük ölçümü |
| Antwerp-Lillo'da (Belçika) Solvin <sup>(2)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                            | HgS ayrıştırma, çökeltme ve kumla filtreleme                                        | 0,4-13                                              | 0,01                                                       | 2008         | 24 saatlik kompozit numunelerin günlük ölçümü |
| <p>(1) Veriler cıva arıtma ünitesinin çıkışındaki değerleri içerir.<br/> (2) Tesis 2012 yılında membran hücreli bir tesise dönüştürülmüştür.<br/> (3) Tesis 2013 yılında kapatılmıştır.<br/> Not: ts = tespit sınırı; BV = bilgi verilmedi.<br/> Kaynak: [ 57, ÇAK TÇG 2012 ], [ 116, Euro Chlor 2013 ]</p> |                                                                                     |                                                     |                                                            |              |                                               |

Cıva hücreli tesislerden dönüştürülmüş membran hücreli tesislerin atık sudaki cıva derişimleri Tablo 4.11'de gösterilmektedir.

**Tablo 4.11: Cıva hücreli tesislerden dönüştürülmüş membran hücreli tesislerin atık sularındaki cıva derişimleri**

| Tesis, konumu                                                                                                                                      | $\mu\text{g/l}$ cinsinden cıva derişimleri <sup>(1)</sup> | Referans yıl | Referans koşullar                                    | Dönüşüm yılı  |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|--------------|------------------------------------------------------|---------------|
| Volterra'da (İtalya) Altair Chimica                                                                                                                | < 5                                                       | 2009         | Her gün bir kez ölçüm                                | 2008          |
| Rossignano'da (İtalya) Solvay                                                                                                                      | < ts-3                                                    | 2009         | 24 saatlik kompozit numune olarak ayda iki kez ölçüm | 2008          |
| Assemini'de (İtalya) Syndial                                                                                                                       | < 1-4                                                     | 2009         | BV                                                   | 2005'ten önce |
| (1) Veriler cıva arıtma ünitesinin çıkışındaki değerleri içerir.<br>Not: ts = tespit sınırı; BV = bilgi verilmedi.<br>Kaynak: [ 57, CAK TÇG 2012 ] |                                                           |              |                                                      |               |

### Çapraz ortam etkileri

Hizmetten çıkarma sırasında bazı ham maddeler ve enerji tüketilir.

### Uygulanabilirlikle ilgili teknik hususlar

Genel olarak, bu tekniğin uygulanabilirliğine ilişkin herhangi bir teknik kısıtlama yoktur.

### Ekonomi

Hizmetten çıkarma maliyetleri sahaya özeldir. Bazı örnekler aşağıda verilmiştir.

Saint Auban'daki (Fransa) Arkema tesisinde, hizmetten çıkarmanın toplam maliyeti 10 milyon EUR'ye ulaşmıştır. Bu maliyetler, hücrelerin sökülmesi için 2,5 milyon EUR, diğer ekipmanların ve binanın sökülmesi için 2,5 milyon EUR ve ayrıca atık işleme ve bertarafı için 5 milyon EUR'yi içeriyordu [276, Fransa Bakanlığı 2010 ].

Sarpsborg'daki (Norveç) Borregaard tesisinde, kontamine atık malzemenin toplam miktarının 1.750 m<sup>3</sup> olduğu, bunun %50'sinin çelik ve kauçuk kaplı çelik gibi kontamine proses ekipmanları olduğu tahmin edilmiştir [ 227, de Flon 1998 ]. Hizmetten çıkarma maliyetleri Tablo 4.12'de özetlenmiştir.

**Tablo 4.12: 1997 yılında Sarpsborg'daki (Norveç) cıva hücreli Borregaard tesisini hizmetten çıkarma maliyetleri**

| Faaliyet                                                                                                               | Maliyetler      |                           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|---------------------------|
|                                                                                                                        | milyon NOK 1997 | milyon EUR <sup>(1)</sup> |
| Hücre odası (cıvanın çıkarılması ve şişelenmesi, ekipmanların sökülmesi, duvarların, zeminin, tavanın kumla yıkanması) | 3,6             | 0,5                       |
| Hücre odasındaki boru hatlarının ve diğer ekipmanların sökülmesi                                                       | 1,9             | 0,2                       |
| Cıva ile kontamine atıkların arıtılması (yıkama, katılaştırma vb.)                                                     | 1,5             | 0,2                       |
| Atık depolama sahası inşaatı                                                                                           | 9,0             | 1,1                       |
| Atık depolama sahasına taşıma ve doldurma                                                                              | 2,1             | 0,3                       |
| Ekstra analizler, ölçümler ve güvenlik ekipmanları                                                                     | 0,5             | 0,06                      |
| <b>Toplam</b>                                                                                                          | <b>18,6</b>     | <b>2,36</b>               |
| (1) Ekim 1997'deki döviz kuru.<br>Kaynak: [ 227, de Flon 1998 ]                                                        |                 |                           |

Borzești'deki (Romanya) Chimcomplex tesisinde, ekipman temizliği, cıva geri kazanımı ve bina çevreleme de dahil olmak üzere toplam hizmetten çıkarma maliyeti 250.000–300.000 EUR tutmuştur [ 57, CAK TÇG 2012 ].

Hernani'deki (İspanya) Electroquímica de Hernani tesisinde, hizmetten çıkarma için toplam maliyet 120.000 EUR tutmuş olup, bunun 100.000 EUR'si sökme çalışmasıyla ve 20 000 EUR'si dış atık yönetimiyle ilgiliydi [ 275, ANE 2010 ].

Sabiñánigo'daki (İspanya) Ercros tesisinin hizmetten çıkarılmasının maliyetleri Tablo 4.13'te özetlenmiştir.

**Tablo 4.13: 2009'da Sabiñánigo'daki (İspanya) cıva hücreli Ercros tesisini hizmetten çıkarma maliyetleri**

| Faaliyet                                                            | EUR cinsinden maliyetler |
|---------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| İnşaat işleri kontaminasyon giderme alanları                        | 90.000                   |
| İşçilik dahil söküm işleri                                          | 200.000                  |
| Kontaminasyon giderme alanında işçilik, sınıflandırma, temizlik vb. | 25.000                   |
| Vinçler, kamyonlar, iş makineleri                                   | 120.000                  |
| Harici atık yönetimi ve bertarafı                                   | 42.000                   |
| Cıva geri kazanımı                                                  | 23.000                   |
| <b>Toplam</b>                                                       | <b>500.000</b>           |
| Kaynak: [ 275, ANE 2010 ]                                           |                          |

### Uygulamanın itici gücü

Bu tekniğin uygulanması için itici güçler şunları içerir:

- cıva hücreli tesisi kapatmaya yönelik iş kararı;
- çevre mevzuatı.

### Örnek tesisler

1980'den 2010'a kadar AB-27 ve EFTA ülkelerinde 50'den fazla cıva hücreli tesis hizmet dışı bırakıldı. Bu tesislerin bir listesi [ 94, Euro Chlor 2009 ]'da bulunabilir. Örnek tesisler arasında şunlar yer almaktadır:

- Saint Auban'daki (Fransa) Arkema, eski cıva hücreli klor kapasitesi 184 kt/yıl, 2006'da hizmet dışı bırakıldı [ 276, Fransız Bakanlığı 2010 ];
- Sarpsborg'daki (Norveç) Borregaard, 1997'de hizmet dışı bırakıldı;
- Borzești'deki (Romanya) Chimcomplex, 1996'da hizmet dışı bırakıldı [ 57, CAK TÇG 2012 ];
- Hernani'deki (İspanya) Electroquímica de Hernani, eski cıva hücreli klor kapasitesi 15 kt/yıl, 2002'de hizmet dışı bırakıldı [ 275, ANE 2010 ];
- Sabiñánigo'daki (İspanya) Ercros, eski cıva hücreli klor kapasitesi 25 kt/yıl, 2009'da hizmet dışı bırakıldı [ 275, ANE 2010 ].

### Referans literatür

[ 1, Ullmann's 2006 ], [ 57, CAK TÇG 2012 ], [ 59, Euro Chlor 2010 ], [ 87, Euro Chlor 2006 ], [ 91, Euro Chlor 2011 ], [ 92, Gluszczyk ve diğ. 2007 ], [ 94, Euro Chlor 2009 ], [ 166, CEN 2001 ], [ 167, CEN 2005 ], [ 168, ISO 2004 ], [ 175, CEN 2012 ], [ 177, CEN 2002 ], [ 178, CEN 2002 ], [ 184, Euro Chlor 2008 ], [ 222, Euro Chlor 2007 ], [ 227, de Flon 1998 ], [ 271, CEN 2006 ], [ 274, Ancery 2011 ], [ 275, ANE 2010 ], [ 276, Fransız Bakanlığı 2010 ]

#### 4.1.3.2 Element halinde cıva içeren atıklar veya cıva ile kontamine olmuş atıklar

Hizmetten çıkarma sırasında element halinde cıvadan ve cıva ile kontamine olmuş atıklardan oluşan büyük miktarlarda atık üretilir. Cıva çok toksik olarak sınıflandırılmaktadır [ 76, Yönetmelik EC/1272/2008 2008 ] ve  $\geq 0,1$ 'lik konsantrasyonlarda çok toksik maddeler içeren atıklar tehlikeli olarak sınıflandırılmaktadır [ 145, Karar 2000/532/EC 2000 ]. Bu atıkların arıtılmasına yönelik genel teknikler, Atık Arıtma Endüstrilerine İlişkin MET-Ref'de [268, COM 2006 ] Bölüm 4.1.3.1'de ve Basel Sözleşmesinin teknik kılavuzlarında [ 310, Basel Sözleşmesi 2011 ] açıklanmıştır.

Hizmetten çıkarma sırasında ortaya çıkan cıvanın çoğu element halindedir (Bölüm 3.5.11.3). Klor-alkali endüstrisinde artık kullanılmayan metalik cıva atık olarak kabul edilir [ 279, Yönetmelik EC/1102/2008 2008 ]. Atık olarak kabul edilen metalik cıvanın bir yıla kadar depolanması, Atık Çerçeve Direktifinin izin şartlarına tabidir [ 269, Atık Çerçeve Direktifi 98/EC 2008 ]. Depolama süresi bir yılı aşarsa, Düzenli Depolama Direktifinin hükümleri uygulanır [ 281, Direktif 1999/31/EC 1999 ]. Ayrıca, Seveso II ve Seveso III Direktiflerinin hükümleri, depolanan cıva miktarlarının bu Direktiflerin Ek I'inde belirtilen eşik değerleri aşması durumunda uygulanır. Seveso II Direktifi 1 Haziran 2015'ten itibaren yürürlükten kaldırılmıştır [ 280, Seveso II Direktifi (96/82/EC) 1996 ], [ 338, Direktif 2012/18/AB 2012 ]. Atık olarak kabul edilen metalik cıvanın bir yıldan fazla bir süre boyunca geçici olarak depolanması için ek gereklilikler, 1999/31/EC Düzenli Depolama Direktifinde değişiklik yapan 2011/97/AB Direktifinde ele alınmaktadır. Bu Direktif, ek değerlendirmelerin gerekli olduğu düşünüldüğünden, metalik cıvanın kalıcı olarak depolanmasına ilişkin kriterler içermemektedir. Ayrıca, bu Direktifte, metalik cıvanın katılaştırılması da dahil olmak üzere güvenli bertaraf seçeneklerine ilişkin araştırma faaliyetleri dikkate alınmakta, ancak böyle bir seçeneğin büyük ölçekte uygulanabilirliği hakkında karar vermenin erken olduğu kabul edilmektedir [ 282, Direktif 2011/97/AB 2011 ]. Metalik cıvanın katılaştırma ile veya katılaştırma olmadan depolanması için mevcut seçeneklere genel bakış [ 283, BiPRO 2010 ] ve [ 284, Krehenwinkel 2011 ]'de bulunabilir.

## 4.2 Diyafram hücreli tesisler

### 4.2.1 Asbest emisyonlarını azaltma ve asbest içeren atık oluşumunu azaltma teknikleri

Asbestli diyaframların kullanımının MET olmadığı göz önüne alınarak, asbest emisyonlarını azaltma ve asbest içeren atık oluşumunu azaltma teknikleri Bölüm 4'te açıklanmamıştır. Bu bilgiler Ek 8.3'te bulunabilir.

### 4.2.2 Asbestsiz diyaframlar

#### Açıklama

Bu teknik, floropolimer liflere ve metal oksit dolgu maddelerine (örneğin zirkonyum dioksit) dayanan asbestsiz diyaframların kullanılmasından oluşur. Asbestsiz diyaframlara dönüşüm, diyaframların hazırlanması, tuzlu su saflaştırma ve durdurmalar sırasında katodun korozyona karşı korunması için yeni ekipmanlar gerektirebilir.

#### Teknik açıklama

Diyaframlardaki asbestin diğer malzemelerle değiştirilmesi için endüstri tarafından dünya çapında kapsamlı araştırma ve geliştirme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Uzay bilimleri için geliştirilen politetrafloroetilen (PTFE) 1970'te piyasaya çıktı. Klor, kostik soda ve diğer kimyasallara karşı kararlılığı ve boyutsal kararlılığı açısından üstün özellikleri nedeniyle asbeste ideal bir alternatif olarak kabul edildi. Asbest, diyafram hücresinde çalışma sırasında şişer ve bu da enerji talebini artırır. PTFE bu şişme etkisini göstermez ve bu nedenle enerji talebi daha düşük olur. Ayrıca, klor ve kostik sodaya karşı yüksek kararlılığı nedeniyle, diyafram çok uzun bir kullanım ömrüne sahip olmalıdır. Bu avantajlar nedeniyle, düşük enerji talebine sahip uzun ömürlü asbestsiz bir diyafram geliştirilmesi umuluyordu. Birkaç yıl boyunca birçok araştırma yapıldı, ancak PTFE'nin doğal hidrofobik niteliği nedeniyle, asbest liflerinin yalnızca en fazla yaklaşık %20'sinin bu malzemeyle değiştirilmesi ve enerji tasarrufunda ve diyafram ömründe yalnızca küçük iyileştirmeler sağlanması mümkün oldu. Bu polimer modifiye asbestli (PMA) diyafram 2011 yılında hala kullanımdaydı. PTFE ile birlikte bazı asbestsiz malzemelerle de araştırmalar yapıldı, ancak asbest yerine kullanılabilecek bir malzeme geliştirilemedi. Bu nedenlerle, araştırma ve geliştirme faaliyetleri 1980'lerin başında belirli bir süre için oldukça sınırlıydı [ 31, Euro Chlor 2010 ].

Ciddi sağlık sorunları nedeniyle asbest kullanımını ve emisyonlarını azaltmak için artan baskının ardından 1980'lerin ortalarında asbestsiz diyaframların kullanıldığı laboratuvar testleri yeniden başladı. Ticari olarak temin edilebilen diyafram hücreleri için, yeni asbestsiz diyafram tekniğini PMA diyaframları ile aynı ticari seviyeye getirmek amacıyla endüstriyel ölçekte uygun alternatifler geliştirildi. Asbestsiz diyaframlar için bazı gereklilikler şunlardır: [ 31, Euro Chlor 2010 ]:

- farklı hücre tasarımlarına uyarlanabilirlik;
- asbestli diyaframları yapmak için kullanılanlarla aynı biriktirme prosedürleri (vakum altında);
- uygun geçirgenlik (klorun OH<sup>-</sup> ile reaksiyonunun önlenmesi, güvenlik nedenleriyle klorun hidrojeninden izole edilmesi);
- asbestli diyaframlar ile aynı hücre sıvısı gücü ve kostik kalitesi;
- kimyasal kararlılık (klor, hipoklorit ve klorat ile oksidasyona karşı inert; asidik ve güçlü alkali koşullar altında inert);
- mekanik mukavemet;
- çok çeşitli akım yoğunluğu/tuzlu su akışı koşulları altında yüksek akım verimliliği sağlanması.



Asbestsiz diyaframlar üzerine araştırmalar aşağıdaki amaçlar doğrultusunda gerçekleştirilmiştir [ 31, Euro Chlor 2010 ]:

- daha uzun bir hizmet ömrü sağlamak (asbest diyaframlardan daha uzun);
- elektrik tüketimini azaltmak;
- güvenlik ve çevre ihtiyaçlarını karşılamak.

2011 yılında, AB-27'de endüstriyel ölçekte iki asbestsiz diyafram uygulanmış, ancak yalnızca bir tanesi kullanılmıştır. Diyaframlar arasındaki farklar, geçirgen ve hidrofilik bir diyafram oluşturmak için hidrofobik PTFE liflerinin işlenme ve yerleştirilme biçiminden ve ayrıca kullanılan mineral dolgu maddelerinden kaynaklanmaktadır [ 31, Euro Chlor 2010 ].

De Nora Tech'in Polyramix®/PMX® diyaframları, (1) PTFE'nin içinde ve üzerinde gömülü zirkonya ( $ZrO_2$ ) parçacıkları bulunan bir PTFE polimer omurgasına sahip liflerden ve (2) serbest zirkonya parçacıklarından oluşur. Mevcut diyafram hücresi katotlarının (veya en azından katodun iç mekanizma bölümünün) değiştirilmesiyle birlikte, PMX® diyaframları, Hooker H tipi veya Diamond MDC tipi hücrelerdeki diğer diyaframların doğrudan yerini alabilir [ 212, Florkiewicz 1997 ], [ 213, Florkiewicz ve Curlin 1992 ].

Diyaframların hazırlanması için çelik katot üzerine bir naylon ağ yerleştirilir ve katot, lifleri içeren süspansiyona daldırılır. Birkaç saat boyunca katottan bir vakum emilir ve lifler naylon ağ üzerinde birikir (Şekil 4.2). Daha sonra, katot kutusu bir gece boyunca  $\sim 350$  °C'lik bir sıcaklıktaki bir fırına yerleştirilir ve bu sıcaklıklarda PTFE lifleri yüzeyde eriyerek birbirlerine yapışır. Diyaframların kalınlığı  $\sim 0,5$  cm'dir. Anot soğuduktan sonra, diyaframa zarar vermeden katodun üzerine dikkatlice yerleştirilir. Daha eski anot tasarımlarında, anot ile diyaframlar arasındaki mesafe birkaç milimetreydi. Daha yeni anot tasarımlarında genişletilebilir bir anot mevcuttur; bu durumda yaklaşık 1 mm'lik bir son boşluk olur ve böylece hücrenin elektrik direnci ve elektrik tüketimi azalır. Son olarak, diyaframın çalıştırılmadan önce yaklaşık bir gün boyunca ıslatılması gerekir. Kullanım ömürlerinin sonunda diyaframlar kuru koşullar altında çelik katotlardan mekanik olarak çıkarılır [ 118, Solvay 2011 ].



Kaynak: [ 146, Arkema 2009 ]

**Şekil 4.2:** Bir katot üzerine yerleştirilen asbestsiz bir diyaframın görünümü

PPG'nin Tephram® diyaframları üç bileşenden oluşur: taban kat, son kat ve katkı maddesi. PTFE lifleri, PTFE mikro lifleri, perflorlu bir iyon değişim reçinesi



ve diğer bileşenleri içeren baz kat, katot ekranına vakumla yerleştirilir. PTFE lifleri taban matını oluşturur ve mikro lifler uygun bir gözeneklilik sağlar. İyon değiştirici reçine, PTFE matın ıslanabilirliğine katkıda bulunur. İnorganik partiküller (zirkonyum oksit veya titanyum dioksit gibi metal oksitler) içeren son kat, yeterli geçirgenlik ve tek biçimlilik sağlamak için vakumlu yerleştirme ile taban kat üzerine uygulanır. Magnezyum hidroksit ve magnezyum alüminosilikatlar gibi çözünür ve çözünmeyen malzemeleri içeren üçüncü bileşen, diyafram matının mikro gözeneklerinde bir jel tabakası oluşturarak diyaframın performansını artırmak için çalıştırma sırasında ve ayrıca işletim sırasında aralıklı olarak anolite eklenir. Nihai diyafram tipik olarak yaklaşık 2,5 mm kalınlığındadır. Tephram® diyaframları Diamond MDC tipi hücreler, Columbia N tipi hücreler ve Glanor hücrelerinde kullanılmaktadır [ 216, O'Brien ve ark. 2005, Bölüm 4.7.6 ], [ 218, Ahmed ve Foller 2003 ]

### Elde edilen çevresel faydalar

Bu tekniğin çevresel faydaları şunları içerir:

- asbest emisyonlarının önlenmesi;
- asbest içeren atık oluşumunun önlenmesi;
- enerji tüketiminin azaltılması.

### Çevresel performans ve işletme verileri

PMX® lifleri 10–100 µm çapa sahiptir ve 1.000–7.000 µm uzunluğundadır; bu nedenle kanserojen değildir. Karşılaştırma yapmak gerekirse, krizotil asbest lifleri 0,1–0,3 µm çapa sahiptir ve 0,1–6,0 µm uzunluğundadır [ 216, O'Brien ve diğ. 2005, Bölüm 4.7.6 ].

Yüksek akım yoğunluğuna sahip klor-alkali hücre işletiminde asbestsiz diyaframlar, asbestli diyaframlara göre birtakım avantajlara sahiptir. Bir endüstriyel hücre odası için en az beş yıllık bir ömür ortalama olarak kabul edilirken [ 31, Euro Chlor 2010 ], ticari diyafram hücrelerinde polimer modifiye asbestli diyaframların ömrü 200 ila 500 gün arasında değişir [ 1, Ullmann's 2006 ], [ 10, Kirk-Othmer 2002 ]. Örneğin, 1993'ten beri tamamen dönüştürülmüş olarak çalışan Geismar/Louisiana'daki (Amerika Birleşik Devletleri) OxyChem tesisi (eski adıyla Vulcan Chemicals) ve 2002'den beri tamamen dönüştürülmüş olarak çalışan Fos-sur-mer ve Lavéra'daki (Fransa) iki Kem One (eski adıyla Arkema) tesisi, 2,55–2,65 kA/m<sup>2</sup> ortalama akım yoğunluğunda çalışırken, 3.000 günden fazla ortalama diyafram ömrü kaydetmektedir. Avrupa'da 10 ila 20 PMX® diyafram hücrelerinin örnek blokları 10 yıldan fazla bir süre boyunca kullanılmış ve bir Arkema tesisindeki en eski PMX® diyafram hücresi, bir katot sızıntısı nedeniyle değiştirilmeden önce 13 yıldan fazla bir süre boyunca işletilmiştir [ 31, Euro Chlor 2010 ].

Asbestsiz diyaframlarda, ayırıcı artık diyafram hücresinin en kısa ömürlü bileşeni değildir. Asbestsiz diyaframın birkaç yıl dayanması beklendiğinden, diyafram hücresinin arızalanmasının ana nedeni contalardır (taban kapakları ve çevre contaları). Bu contalar, eğer üç ila beş yıllık bir hücre ömrüne ulaşılacaksa, üstesinden gelinmesi gereken en büyük zorluğu oluşturmaktadır [ 212, Florkiewicz 1997 ]. Bu amaçla bir şirket, diyaframa zarar vermeden bu contaları değiştirmek ve hücreyi aynı ayırıcı ile yeniden çalıştırmak için özel bir teknik geliştirmiştir [ 31, Euro Chlor 2010 ].

Uzun kullanım ömrüne ek olarak, asbestsiz diyaframlar, yük değişimleri ve kesintileri durumunda aşırı kararlılık gösterir. Saf tuzlu su ile çalıştırılan PMX® diyafram hücreleri, defalarca durdurulduktan sonra bile birkaç yıl içinde enerji tüketiminde herhangi bir artış göstermez. Asbestsiz diyaframların çalışması, aslında net enerji tasarrufu sağlayabilir. Genişletilebilir anotlar kullanılarak sıfır boşluklu hücre tasarımı ile kullanılabilirler [ 31, Euro Chlor 2010 ]. Asbestli diyaframlarda, çalışma sırasında diyaframın şişmesi ve dolayısıyla anotta pH değerinin artması ve sonuç olarak oksijen üretiminin artması ve akım verimliliğinin düşmesi nedeniyle genişletilebilir anotların kullanımı uygun değildir [ 313, Euro Chlor and Dow 2012 ]. Asbestsiz diyafram hücrelerinin özgül elektrik enerjisi tüketimi, aynı akım yoğunluğunda asbestli diyafram hücrelerinininkinden daha düşük olup yaklaşık 100–150 kWh/üretilen t Cl<sub>2</sub>'dir (Bölüm 3.3.4.3.3) [ 63, Euro Chlor 2011 ]. Bu azalan enerji tüketiminin yaklaşık üçte biri diyaframın kendisinden, üçte biri sıfır boşluklu konfigürasyondan ve

geniştirilebilir anotlardan ve üçte biri geliştirilmiş katotlardan kaynaklanmaktadır [ 300, Euro Chlor 2011 ]. Örneğin, Arkema'da asbestsiz diyaframlara dönüşüm, anotların ve katotların genişletilebilir anotlar ve daha iyi performans gösteren katotlar ile değiştirilmesini de içererek elektroliz için toplam elektrik tüketiminde %3–4 azalma sağlamıştır [ 31, Euro Chlor 2010 ].

Asbestsiz diyafram hücreleri ayrıca daha yüksek hücre sıvısı gücü ile çalıştırılabilir ve bu da kostığı derişik hale getirmek için daha az buhar tüketimi sağlar. Ayrıca, üretilen klordaki oksijen içeriğini azaltmak için tuzlu su asitleştirilebilir [ 31, Euro Chlor 2010 ].

### Çapraz ortam etkileri

Diyaframların üretimi için bir miktar ham madde ve enerji tüketilir.

Polyramix® diyaframları, yoğun liflerin çökeltme bulamaç banyosunda askıda kalmasını sağlamak için kullanılan biogumun fermentasyonunu önlemek için süspansiyonda biyositlerin kullanılmasını gerektirir. Atık su oldukça alkalidir ve süspansiyon koyulaştırıcıdan gelen organik maddeleri içerir. Bu nedenle atık su sisteminde bu organik yükün halledilebilmesi gerekir.

Tephram® diyaframları, gerekli ıslanabilirliği ve geçirgenliği korumak için işletim sırasında magnezyum hidroksit ve magnezyum alüminosilikatlar gibi yardımcı malzemelerin katılmasını gerektirir.

### Uygulanabilirlikle ilgili teknik hususlar

Asbestsiz diyaframlar, yeni ve mevcut diyafram hücreli tesislerde uygulanabilir. Bazı durumlarda, asbestsiz diyaframlara dönüşüm, yeni diyafram hazırlama ekipmanı gerektirirken, diğerlerinde eski asbest ekipmanları yeniden kullanılabilir [ 31, Euro Chlor 2010 ].

Ticari olarak temin edilebilen diyafram hücreleri, hücre tipine bağlı olarak 1,2–2,8 kA/m<sup>2</sup> akım yoğunluğu aralığında çalıştırılabilir [ 1, Ullmann's 2006 ]. Akım yoğunluğunun alt sınırı, hidrojenin katot bölmesinden diyaframa ve klora difüzyonunu önlemek için katolite karşı anolitin yeterli hidrostatik yükünün korunmasına olanak tanıyan minimum tuzlu su debisiyle belirlenir. Akım yoğunluğu daha da azaltılırsa, tuzlu su debisi korunmalıdır; bu da hücre sıvısında daha düşük kostik konsantrasyonlarına (ağırlıkça ~ %7'ye kadar) yol açar. Bu sorunu çözmenin olası bir yolu, diyaframın gözenekliliğini ayarlamaktır [ 313, Euro Chlor ve Dow 2012 ].

Dow, 0,55–0,7 kA/m<sup>2</sup>'lik düşük akım yoğunlukları için optimize edilmiş ve geniş aktif alanlar (tek bir çift kutuplu eleman için ~ 100 m<sup>2</sup>) kullanan kendi tescilli çift kutuplu asbestli diyafram hücre tasarımı kullanmaktadır. Elektrolizörler, diğer hücre tipleri için daha tipik olan 95 °C'lik çalışma sıcaklığından daha düşük olan ~ 80 °C'de çalıştırılır. Bu tasarımın avantajları arasında basitlik, sağlamlık, düşük elektrik tüketimi ve PMA diyaframlarının uzun ömürleri sayılabilir. Ancak, yüzey alanı başına düşük klor üretim oranı nedeniyle yatırım maliyetleri yüksektir. 2011'de Dow, birkaç büyük üretim çalışmasını içeren uzun bir araştırma ve geliştirme geçmişine rağmen, uygun alternatif diyaframların bulunamadığını bildirdi. Piyasada bulunan asbestsiz diyaframlar, daha olağan yüksek akım yoğunlukları için geliştirilmiştir ve Dow'a göre, çift kutuplu hücreleri için uygun değildir. Sınırlayıcı faktörlerden biri, hem tek bir diyafram için hem de bir seri içinde diyafram homojenliği konusunda daha sıkı gereksinimler belirleyen geniş diyafram alanıdır [ 1, Ullmann's 2006 ], [ 31, Euro Chlor 2010 ], [ 111, Dow 2012 ], [ 215, Alman Bakanlığı 2011 ].

Tuzlu su sistemine özellikle dikkat edilmelidir, çünkü zayıf tuzlu su, asbestsiz bir diyaframın en az bir asbestli diyafram kadar hızlı tıkanmasına neden olacaktır. Ayrıca, tesisin durdurulduğu süreler boyunca katot korozyondan korunmalıdır [ 31, Euro Chlor 2010 ]. Akım kesildiğinde, anolitteki aktif klor türlerinin varlığından dolayı hücreden bir ters akım akar. Sonuç olarak, tüm aktif klor türleri klorüre indirgenene kadar katot kısa bir süre için anodik hale gelir. Ayrıca, bir durdurmanın ardından,

anolitteki hipoklorit diyaframdan katolite taşınır ve hipoklorit seviyesini 0,3-5 g/l'ye yükseltir. Sonuç olarak, çelik katotta korozyon meydana gelir ve demir oksitler diyaframı tıkar. Bu, daha sıkı diyaframlar, daha yüksek kostik mukavemet ve daha düşük verimlilik ile sonuçlanır. Hücre tekrar çalıştırıldığında, demir oksitler demire indirgenir ve hidrojenin çıkış noktaları haline gelir; bu da klorda hidrojen seviyelerinin artmasına yol açar [ 216, O'Brien ve diğ. 2005, Bölüm 4.6.6 ]. Tıkalı diyaframları yenileme ve demiri uzaklaştırma (örneğin hidroklorik asitle yıkayarak) teknikleri mevcuttur [ 216, O'Brien ve diğ. 2005, Bölüm 4.7.6 ]. Ancak tercih edilen işletim yöntemi, özellikle bir kostik buharlaştırıcıdan elde edilen vakum tuzu kullanılıyorsa, saf ve özellikle filtrelenmiş tuzlu su kullanarak bu sorunları önlemektir. Durdurma sırasında katodu korumaya yönelik teknikler arasında indirgeyici maddelerin enjeksiyonu ve bir polarizasyon redresörünün kullanımı yer alır [ 31, Euro Chlor 2010 ].

Mount Vernon'daki (Amerika Birleşik Devletleri) General Electric, bir kerede tamamen PMX® diyaframlarına dönüştürülmüş, ancak tuzlu sudaki demirle ilgili sorunlar General Electric'i tekrar PMA diyaframlarına geçmek zorunda bırakmıştır. Tuzlu su, bir polikarbonat üretim biriminden gelen atık suyun geri dönüştürülmesinden kaynaklanan yüksek seviyelerde demir ve glukonat içeriyordu. Safsızlıklar 9-15 ay içinde diyaframları tıkarırken, glukonat asitle yıkama yapılmasına engel oluyordu. Dolayısıyla asbestsiz diyaframlar ekonomik değildi [ 221, Florkiewicz 1998 ].

1999/2000 yıllarında asbestsiz diyaframlarla yapılan test çalışmaları sırasında Bydgoszcz'deki (Polonya) Zachem tesisi tarafından demir safsızlıkları ile ilgili sorunlar da bildirilmiştir. Tesis, diğer üretim birimlerinden gelen tuz içeren atık suyu geri dönüştürerek tuzlu su sisteminde kullanıyordu (Bölüm 4.3.2.1.3). Zachem, dolayısıyla asbestsiz diyaframların kullanımının tuzlu su arıtma sisteminde büyük değişiklikler gerektireceğini bildirmiştir [ 220, Polonya Bakanlığı 2011 ].

### Ekonomi

Asbestsiz diyaframları kullanmanın ekonomik faydaları şunlarla ilişkilidir [ 31, Euro Chlor 2010 ]:

- düşük hücre voltajı nedeniyle daha az işletme maliyetleri;
- diyaframların ve çelik katotların daha uzun ömürleri nedeniyle hücre yenileme maliyetlerinin azalması (daha az durdurma daha az korozyona yol açar); asbest içermeyen malzemeler nedeniyle daha düşük atık işleme ve bertaraf maliyetleri.

Daha yüksek satın alma maliyetlerine rağmen (bir PMA diyaframın maliyetinin 20 katına kadar), asbestsiz diyafram kullanmanın ekonomik uygulanabilirliği birçok tesiste endüstriyel olarak kanıtlanmıştır [ 31, Euro Chlor 2010 ]. Stade'deki Dow tesisinde, asbestsiz diyaframlara dönüştürme ekonomisi daha az elverişlidir. Bir tesisin düşük akım yoğunluklarında (0,55–0,7 kA/m<sup>2</sup>) çalıştırılması, aynı üretim hızıyla yüksek akım yoğunluklarında çalışan bir tesise kıyasla daha büyük elektrot alanları nedeniyle daha yüksek malzeme maliyetleri anlamına gelir. Ayrıca, bu çalışma koşullarında 5-10 yıllık asbestli diyafram ömürleri, asbestsiz diyaframlarınkı ile aynı düzeydedir [ 318, Dow 2012 ].

Bir dönüşüm için saha içi sermaye gereksinimleri, yüksek oranda sahaya özgüdür ve hücrelerin konfigürasyonu (m<sup>2</sup> diyafram başına klor üretimine bağlı geniş aktif alana sahip hücreler) bir dönüşümün maliyetini büyük ölçüde etkileyebilir. Dönüştürme için gerekli ek ekipmanlar, bir diyafram hazırlama tesisi, bir indirgeyici madde enjeksiyon sistemi ve katotları korozyona karşı korumak için bir polarizasyon redresörünün yanı sıra ek tuzlu su arıtma ekipmanlarını içerebilir [ 31, Euro Chlor 2010 ]. 160 kt/yıl klor kapasiteli bir diyafram hücreli tesisin PMX® diyaframlara dönüştürülmesi için toplam maliyetin (her şey dahil) 1999'da 1,4–2 milyon EUR olduğu bildirilmiştir [ 75, COM 2001 ].

### Uygulamanın itici gücü

Bu tekniğin uygulanması için itici güçler şunları içerir:

- çevre mevzuatı ve iş sağlığı ve güvenliği mevzuatı;
- enerji tüketimi ile ilgili maliyetlerin azaltılması;
- hücre bakımı ile ilgili maliyetlerin azaltılması.

### Örnek tesisler

Dünya genelinde yaklaşık on tesiste asbestsiz diyaframlar kullanılmaktadır [ 215, Alman Bakanlığı 2011 ]. Örnek tesisler arasında şunlar yer almaktadır:

- Fos-sur-mer'deki (Fransa) Kem One (eski adıyla Arkema), diyafram hücresi ünitesinin klor kapasitesi 150 kt/yıl, hücreler: MDC-55, 2000-2002'de PMX® diyaframlara dönüştürme [ 31, Euro Chlor 2010 ];
- Lavéra'daki (Fransa) Kem One (eski adıyla Arkema), diyafram hücresi ünitesinin klor kapasitesi 175 kt/yıl, hücreler: HC-4B, 2000-2002'ye kadar PMX® diyaframlara dönüşüm [ 31, Euro Chlor 2010 ];
- Cubatão/São Paulo'da (Brezilya) Carbochloro, diyafram hücresi ünitesinin klor kapasitesi 140 kt/yıl, hücreler: MDC-55, 2008-2009'da dönüştürme yapılacağı duyuruldu [ 31, Euro Chlor 2010 ], [ 219, Carbocloro 2008 ];
- Rheinfelden'de (Almanya) Hüls, 1991'de PMX® diyaframlara tam dönüşüm, tesis 1993'te kapatıldı [ 221, Florkiewicz 1998 ];
- Coatzacoalcos/Vera Cruz'da (Meksika) Mexichem; diyafram hücresi ünitesinin klor kapasitesi 264 kt/yıl, hücreler: Glanor [ 31, Euro Chlor 2010 ];
- Geismar/Louisiana'da (Amerika Birleşik Devletleri) OxyChem (eski adıyla Vulcan Chemicals), diyafram hücresi ünitesinin klor kapasitesi 273 kt/yıl, hücreler: MDC-55; 1993'ten beri PMX® diyaframlarına tam dönüştürülmüş olarak faaliyet gösteriyor;
- Le Pont de Claix'te (Fransa) Vencorex (eski adıyla Perstorp), klor kapasitesi 170 kt/yıl (sadece diyafram hücreleri), hücreler: H-4, HC-3B, 1999-2003'te PMX® diyaframlara dönüşüm [ 31, Euro Chlor 2010 ];
- Lake Charles, Louisiana'da (Amerika Birleşik Devletleri) PPG, diyafram hücresi ünitesinin klor kapasitesi ~ 1.100 kt/yıl, hücreler: Glanor V-1161 ve V-1244; 2003'ten beri V-1244 hücrelerinin (klor kapasitesi ~ 680 kt/yıl) Tephram® diyaframlara tam dönüştürülmüş olarak faaliyet gösteriyor; tüm tesisin Tephram® diyaframlara dönüşümü 2010'da tamamlandı [ 217, PPG 2010 ], [ 218, Ahmed ve Foller 2003 ];
- Natrium/Batı Virginia'da (Amerika Birleşik Devletleri) PPG, diyafram hücresi ünitesinin klor kapasitesi 297 kt/yıl, hücreler: MDC-55, N-3 ve N-6; 1992'den beri N-6 hücreleri (klor kapasitesi 58 kt/yıl) Tephram® diyaframlara tam dönüştürülmüş olarak faaliyet gösteriyor; tüm tesisin Tephram® diyaframlarına dönüşümü 2010 yılında neredeyse tamamlandı [ 214, Dilmore ve DuBois 1995 ], [ 217, PPG 2010 ], [ 218, Ahmed ve Foller 2003 ];
- Sasolburg'da (Güney Afrika), diyafram hücresi ünitesinin klor kapasitesi 92 kt/yıl, hücreler: MDC-55 [ 31, Euro Chlor 2010 ];
- Rheinberg'deki (Almanya) Solvay, diyafram hücresi ünitesinin klor kapasitesi 110 kt/yıl, hücreler: DAT/DBT-43, 2011-2012'de PMX® diyaframlara dönüşüm [ 118, Solvay 2011 ].

### Referans literatür

[ 1, Ullmann's 2006 ], [ 10, Kirk-Othmer 2002 ], [ 31, Euro Chlor 2010 ], [ 63, Euro Chlor 2011 ], [ 75, COM 2001 ], [ 111, Dow 2012 ], [ 118, Solvay 2011 ], [ 146, Arkema 2009 ], [ 212, Florkiewicz 1997 ], [ 213, Florkiewicz ve Curlin 1992 ], [ 214, Dilmore ve DuBois 1995 ], [ 215, Alman Bakanlığı 2011 ], [ 216, O'Brien ve diğ. 2005 ], [ 217, PPG 2010 ], [ 218, Ahmed ve Foller 2003 ], [ 219, Carbocloro 2008 ], [ 220, Polonya Bakanlığı 2011 ], [ 221, Florkiewicz 1998 ], [ 300, Euro Chlor 2011 ], [ 313, Euro Chlor ve Dow 2012 ], [ 318, Dow 2012 ]

### 4.2.3 Asbestli diyafram hücreli tesislerin membran hücreli tesislere dönüştürülmesi

#### Açıklama

Bu teknik, asbestli diyafram hücreli tesislerin membran hücreli tesislere dönüştürülmesini içerir. Membran hücresi tekniğine dönüşüm, elektrolizörlerin değiştirilmesini, ilave tuzlu su saflaştırmasını, ilave tuzlu su klorsuzlaştırmasını, bir hücre odası kostik soda devridaim sisteminin dahil edilmesini ve

ayrıca trafo ve redresörlerin değiştirilmesini içerir. Kostik deriştirme ünitesinde genellikle bazı uyarlamalar yapılması gerekir.

### **Teknik açıklama**

Diyafram hücrelerinden membran hücrelerine dönüşüm yapılırken mevcut tesiste yapılacak önemli değişiklikler aşağıdaki listede yer almaktadır [ 31, Euro Chlor 2010 ], [ 211, Dibble ve White 1988 ]:

- elektrolizörlerin değişimi;
- sertlik giderme amaçlı iyon değiştirme teknikleri de dahil olmak üzere ek tuzlu su arıtma. İyon değişiminden önce genellikle bir parlatma filtreleme adımı da gereklidir. Sülfat gibi diğer safsızlıkları kontrol etmek için tuzlu su arıtmasında da değişiklikler gerekli olabilir;
- iyon değişim reçinesini korumak için ek tuzlu su klorsuzlaştırma. Birincil ve ikincil klorsuzlaştırma ve muhtemelen yeniden doygunlaştırma ekleyerek tuzlu su devridaim döngüsünün tamamlanması gerekir;
- bir hücre odası kostik soda devridaim sisteminin dahil edilmesi. Ağırlıkça %50 ürün gerekiyorsa, mevcut diyafram hücreli kostik soda buharlaştırıcısı, yüksek mukavemetli, tuzsuz kostik sodayı kabul edecek şekilde modifiye edilmeli ve basitleştirilmelidir;
- hücre odası sisteminin trafo, redresör ve diğer küçük ekipmanlarının değiştirilmesi.

Ludwigshafen'deki (Almanya) BASF tesisinde yapılan dönüşüm aşağıdaki değişiklikleri içeriyordu [ 31, Euro Chlor 2010 ]:

- kalsiyum ve magnezyumu uzaklaştırmak için ek tuzlu su filtreleme ünitesi ve iyon değiştiricilerin eklenmesi (sülfat ve silika seviyeleri tahliye yapılarak kontrol ediliyordu);
- vakumlu klorsuzlaştırma ve sodyum hidrojen sülfid ile kimyasal klorsuzlaştırmaya dayalı iki aşamalı tuzlu su klorsuzlaştırma ünitesinin eklenmesi;
- tuzlu su döngüsünü kapatmak için bazı boruların eklenmesi;
- tüm diyafram hücrelerinin sökülmesi ve anolit ve katolit tanklarının kurulduğu hücre odasına yeni elektrolizörlerin kurulması;
- bir kostik döngüsünün eklenmesi;
- eski diyafram hücresi sıvı buharlaştırma ünitesinin vakum tuzu üretmek için dönüştürülmesi;
- kostik buharlaştırma ünitesinin eklenmesi.

Włocławek'teki (Polonya) Anwil fabrikasında, dönüşüm aşağıdaki değişiklikleri içeriyordu [ 31, Euro Chlor 2010 ]:

- yeni bir tuzlu su arıtma ünitesinin eklenmesi;
- yeni bir tuzlu su klorsuzlaştırma ünitesinin eklenmesi;
- yeni bir kostik soda buharlaştırıcısının eklenmesi;
- seyreltilmiş tuzlu suyu derişik hale getirmek için mevcut hücre sıvısı buharlaştırma ünitesinin modifiye edilmesi;
- diyafram elektrolizörlerinin çift kutuplu membran elektrolizörleri ile değiştirilmesi.

### **Elde edilen çevresel faydalar**

Bu tekniğin çevresel faydaları şunları içerir:

- asbest emisyonlarının önlenmesi;
- asbest içeren atık oluşumunun önlenmesi;
- enerji tüketiminin azaltılması.

### **Çevresel performans ve işletme verileri**

Dönüşümün teknik bir avantajı, membran hücrelerinin genel olarak, güç dalgalanmalarına karşı daha fazla tolerans sergilemesidir; bu, enerji fiyatlarının dalgalı olduğu bölgelerde özellikle cazip bir özelliktir [ 31, Euro Chlor 2010 ].

Włocławek'teki (Polonya) Anwil tesisinde, dönüşüm buhar tüketiminde %50'lik ve elektrik tüketiminde %5'lik bir azalma ve ayrıca asbest emisyonlarının ve asbest atık



oluşumunun önlenmesini sağladı. Ayrıca tesis, kostik sodayı saflaştırmak için sıvı amonyak kullanma ihtiyacını ortadan kaldırdı [ 31, Euro Chlor 2010 ].

Rafnes'teki (Norveç) INEOS ChlorVinyls tesisinde (eski adıyla Norsk Hydro) yapılan dönüşüm, elektrik tüketiminde yaklaşık %15'lik ve buhar tüketiminde yaklaşık %65'lik bir azalmaya yol açtı [ 307, Hydro Polymers 2007 ].

### Çapraz ortam etkileri

Yeni ekipmanların kurulumu için önemli miktarda ham madde ve enerji gereklidir.

### Uygulanabilirlikle ilgili teknik hususlar

Genel olarak, bu tekniğin uygulanabilirliğine ilişkin herhangi bir teknik kısıtlama yoktur.

### Ekonomi

Diyafram hücreli bir tesisin membran hücreli bir tesise dönüştürülmesi, yüksek enerji verimliliği ve doğrudan hücrelerden üretilen ağırlıkça %33 saf kostik nedeniyle cazip bir seçim olabilir. Bu, özellikle membran hücresi tekniğinin daha düşük buharlaştırma maliyetleri ve daha yüksek kostik kalitesi nedeniyle yüksek saflıkta ağırlıkça %50 kostik gerektiğinde ve/veya diyafram hücreli tesis 1,5 kA/m<sup>2</sup> üzerindeki akım yoğunluklarında çalıştırıldığında geçerlidir. Düşük akım yoğunluklarında, diyafram hücreli bir tesisin özgül elektrik tüketimi, membran hücreli bir tesisinkinden daha düşük olabilir (Bölüm 3.3.4.3 ve 4.3.2.3.1) [ 31, Euro Chlor 2010 ].

Asbestsiz diyaframaların kullanımına kıyasla (Bölüm 4.2.2), membran hücresi tekniğine dönüşüm, en az 300–400 EUR/ton yıllık klor kapasitesi gibi büyük bir sermaye yatırımı gerektirir. Örneğin, Włocławek'teki (Polonya) Anwil tesisindeki dönüşüm için toplam yatırım maliyeti 2004 ile 2005 yılları arasında yaklaşık 230 milyon PLN idi (yaklaşık 60 milyon EUR). İki seçeneğin işletme maliyetleri, buhar ve elektrik maliyetlerine, işçilik maliyetlerine ve gerekli kostik kalitesine bağlıdır [ 31, Euro Chlor 2010 ].

Dolayısıyla tesis işletmecisinin asbestsiz diyaframalar ile membran hücresi tekniği arasındaki nihai seçimi, sahanın özel durumuna bağlı olacaktır.

### Uygulamanın itici gücü

Bu tekniğin uygulanması için itici güçler şunları içerir:

- çevre mevzuatı ve iş sağlığı ve güvenliği mevzuatı;
- enerji tüketimi ile ilgili maliyetlerin azaltılması;
- üretilen kostiğin kalitesinin artması.

### Örnek tesisler

- Bitterfeld'de (Almanya) AkzoNobel, klor kapasitesi 99 kt/yıl (sadece membran hücreleri), 1997'de diyafram hücreli tesisin kapatıldı, 1998'den 2000'e kadar membran hücreli tesis inşa edildi;
- Włocławek'te (Polonya) Anwil, klor kapasitesi 214 kt/yıl (sadece membran hücreleri), 2004/2005'te dönüştürüldü;
- Ludwigshafen'de (Almanya) BASF, membran hücresi ünitesinin klor kapasitesi 215 kt/yıl, 2003'te dönüştürüldü;
- Rafnes'te (Norveç) INEOS ChlorVinyls (eski adı Norsk Hydro), klor kapasitesi 260 kt/yıl (sadece membran hücreleri), 2005'te dönüştürüldü.

### Referans literatür

[ 31, Euro Chlor 2010 ], [ 211, Dibble ve White 1988 ], [ 307, Hydro Polymers 2007 ]

### 4.3 Diyafram ve membran hücreli tesisler

#### 4.3.1 Çevre yönetim sistemleri

Çevre yönetim sistemleri (ÇYS), kimya endüstrisi için genel olarak önemlidir ve klor-alkali endüstrisine özgü değildir. Dolayısıyla ÇYS, Kimya Sektöründe Yaygın Atık Su ve Atık Gaz Arıtma/Yönetim Sistemlerine ilişkin referans belgede (CWW MET-Ref) açıklanmıştır [ 124, EC 2003 ].

Klor-alkali tesisleri genellikle daha büyük bir sanayi bölgesine entegre edilir ve genellikle birkaç şirketten oluşur. Bu nedenle bir ÇYS, belirli bir şirketin belirli bir sahadaki tüm üretim birimlerini kapsar veya hatta çok işletmecili bir sahayı kapsayabilir. Bir ÇYS, aynı sahada faaliyet gösteren iki veya daha fazla şirket arasında kurulmuş olan ve çevre, sağlık ve güvenlik riskleri ile ilgili olan (veya olmayan) bir sözleşmenin bir parçası olabilir [ 123, Gaucher ve diğ. 2008 ], [ 124, EC 2003 ].

2012 yılında, AB-27 ve EFTA ülkelerindeki toplam 75 klor-alkali üretim tesisinden 16'sı EMAS'ye ve 59'u ISO 14001'e göre akredite edilmiştir [ 9, Euro Chlor 2013 ]. Euro Chlor daha önce, 2010 yılına kadar tüm tam üye şirketlerinin (66 saha) en az ISO 14001'e akredite edilmesi hedefini belirlemişti [ 73, Debelle 2011 ].

#### 4.3.2 Ham madde tüketimini azaltma teknikleri

##### 4.3.2.1 Tuz

##### 4.3.2.1.1 Tuz türü seçimi

Klor-alkali tesislerinde kullanılan farklı tuz türlerinin (Bölüm 2.5.1) tümü, genel çevresel etkileri açısından avantaj ve dezavantajlar göstermektedir. Sodyum ve potasyum klorür üretimi için uygulanan proses ve tekniklere genel bir bakış, sırasıyla [ 66, Ullmann's 2010 ] ve [ 12, Ullmann's 2000 ]'de bulunabilir.

Tüm tuz türleri, kullanılan çıkarma tekniklerine, taşıma şekillerine ve tuz kaynağı ile klor-alkali tesisi arasındaki mesafeye bağlı olarak çıkarma, saflaştırma ve taşıma için enerji gerektirir.

Vakum tuzu, klor-alkali tesislerinde kullanılan en saf tuzdur ve **tesiste** yardımcı malzemelerin tüketimi, tuzlu su filtreleme çamurlarının oluşumu, proses kararlılığı ve enerji tüketimi açısından elverişlidir. Ancak, vakumlu tuz üretimi önemli miktarda enerji gerektirir (Bölüm 3.3.4.2), kimyasal arıtma için yardımcı malzemelere ihtiyaç vardır ve atıklar **saha dışında** üretilir [ 66, Ullmann's 2010 ]. Kaya tuzu, potas madenciliği atıklarından elde edilen tuz ve çözelti madenciliğiyle hazırlanan tuzlu su, vakum tuzundan daha az saftır ve bu nedenle tuzlu su arıtma için daha yüksek miktarda yardımcı malzeme gerektirir ve daha yüksek miktarlarda tuzlu su filtreleme çamuruna yol açar (Tablo 3.22). Potas madenciliği atıklarından elde edilen tuz kullanıldığında, tuz çıkarmak için ek enerji gerekmez ve ham madde tasarrufu sağlanır. Ayrıca bu tuzun tüketimi, çıkarıldığı ortamın restorasyonuna katkıda bulunur [ 27, ANE 2010 ]. Güneş tuzu, buharlaşma adımı için güneşten gelen yenilenebilir enerjiyi kullanır, ancak genellikle ek saflaştırma gerekir.

Farklı tuz türlerinin genel çevresel etkilerine ilişkin faktörlerin birçoğu bu belgenin kapsamı dışındadır ve taşıma araçları ve tuz üretim yeri ile klor-alkali tesisi arasındaki mesafe gibi yerel koşullara bağlıdır. Dolayısıyla, MET'nin belirlenmesinde dikkate alınması gereken bir teknik olarak belirli bir tuz türünün kullanımına ilişkin herhangi bir öneride bulunulmamıştır.

#### 4.3.2.1.2 Tuz tüketimini azaltma teknikleri

Aşağıdaki Bölüm 4.3.2.1.3'te açıklanan tekniklere ek olarak, su tüketimini azaltmak (Bölüm 4.3.2.2), klorür emisyonlarını azaltmak (Bölüm 4.3.6.2) ve klorat emisyonlarını azaltmak (Bölüm 4.3.6.4) için kullanılan tekniklerden birkaçı tuz tüketimini de azaltır.

#### 4.3.2.1.3 Diğer üretim proseslerinden kaynaklanan atık suların geri dönüşümü

##### Açıklama

Bu teknik, diğer üretim proseslerinden kaynaklanan tuz içeren atıkların geri dönüştürülerek klor-alkali tesisinin tuzlu su sistemine döndürülmesini içerir.

##### Teknik açıklama

Atık su geri dönüşümü için gerekli arıtma tesise özeldir ve atık suyun içerdiği safsızlıklara bağlıdır.

Bitterfeld'deki (Almanya) AkzoNobel tesisinde, klorun bir kısmı hidrojenle yakılarak gaz halindeki HCl üretilir ve bu daha sonra silikon tetraklorür üretmek için kullanılır ve bu da ultra saf kuvars camı üretiminde kullanılır. Son üretim adımında elde edilen hidrojen klorür, kostik soda içinde soğutulur ve farklı türde safsızlıklar (esas olarak silisyum bileşiklerine dayalı) içeren doymuş bir NaCl çözeltisi elde edilir. Bu tuzlu su daha sonra safsızlıkları gidermek için arıtılır ve elektroliz prosesine besleme olarak geri döndürülür [ 315, Euro Chlor 2011 ].

Bergen op Zoom'daki (Hollanda) SABIC tesisinde, polikarbonat üretim biriminden gelen atık su, tuzlu su devresine geri döndürülmeden önce bir dizi saflaştırma adımından geçer [ 128, SABIC 2008 ]:

- reçine tesisinde özel durultucular kullanılarak reaksiyon ürününden tuzlu suyun izole edilmesi;
- çözücünün reçine tesisinde damıtma yoluyla uzaklaştırılması (modifiye edilmiş ekipman);
- askıda katı maddelerin merkezi atık su arıtma tesisinde filtreleme yoluyla uzaklaştırılması (modifiye edilmiş ekipman);
- merkezi atık su arıtma tesisinde aktif karbon yataklarıyla fenolik bileşiklerin yüzeye tutundurulması (modifiye edilmiş ekipman);
- asitlendirme yoluyla karbonatların yok edilmesi (bu amaç için yeni tasarlanmış ünite);
- azot içeren bileşenlerin özel aktif karbon yataklarıyla (bu amaç için yeni tasarlanmış ünite) yüzeye tutundurulması;
- metal iyonlarının klor-alkali tesisinde iyon yüzeye tutundurma reçineleri üzerinde yüzeye tutundurulması (modifiye edilmiş ekipman);
- iletken bileşenlerin klor-alkali tesisindeki özel yüzeye tutundurma yataklarıyla uzaklaştırılması (modifiye edilmiş ekipman).

##### Elde edilen çevresel faydalar

Bu tekniğin çevresel faydaları şunları içerir:

- tuz tüketiminin azaltılması;
- su tüketiminin azaltılması;
- klorür emisyonlarının azaltılması.

##### Çevresel performans ve işletme verileri

Bitterfeld'deki (Almanya) AkzoNobel tesisinde, tüketilen tuzlu suyun yaklaşık %8-10'u, gaz halindeki bir hidrojen klorür akışının sodyum hidroksit ile nötralize edilmesiyle elde edilir [ 315, Euro Chlor 2011 ].

Saint Auban'daki (Fransa) Arkema tesisinde, bir klorlama prosesi sırasında oluşan ve hidroklorik asit içeren atık su, kostik soda ile nötralize edilir ve



organik kirleticilerden arındırıldıktan sonra elektroliz ünitesine geri beslenir. Atık su fazla miktarda kostik soda içeriyorsa, hidrojen klorür ile nötralize edilir [ 3, Euro Chlor 2011 ], [ 33, Euro Chlor 2011 ].

Stade'deki (Almanya) Dow tesisinde, propilen oksit üretimi sırasında oluşan atık su, biyolojik ve fiziko-kimyasal arıtmadan sonra çözelti madenciliği için geri gönderilmektedir. Bu, yaklaşık 10.000.000 m<sup>3</sup>/yıl tatlı su tasarrufunun yanı sıra aynı miktarda atık suyun deşarj edilmemesini sağlar [ 33, Euro Chlor 2011 ]. Daha önce, toplam 30.000.000 m<sup>3</sup>/yıl su tüketimi bildiriliyordu. Atık su geri dönüşümü, 7.000.000 m<sup>3</sup>/yıl nehir suyunun ve 600.000 t/yıl tuzun tasarruf edilmesini ve ayrıca yıllık tuz deşarjında %23 azalma kaydedilmesini sağlamıştır [ 129, Euro Chlor 2007 ].

Bergen op Zoom'daki (Hollanda) SABIC tesisinde, polikarbonat üretim biriminden çıkan NaCl'nin %73'ü geri dönüştürülür; bu da yaklaşık 72.000 t/yıl düzeyinde vakum tuzu tasarrufuna ve ilgili emisyonlara eş değerdir. Ayrıca, su tüketimi 225.000 m<sup>3</sup>/yıl azaltılmıştır [ 128, SABIC 2008 ].

Bydgoszcz'deki (Polonya) Zchem tesisinde, epiklorohidrin ve toluen di-izosiyanat üretimi sırasında elde edilen hidroklorik asit, diyafram hücrelerinden gelen kostik sıvı ile nötralize edilir ve geri dönüştürülür [ 220, Polonya Bakanlığı 2011 ].

### Çapraz ortam etkileri

İlave atık su arıtma ünitelerinin kurulumu ve işletilmesi için bir miktar ham madde ve enerji tüketilmektedir.

### Uygulanabilirlikle ilgili teknik hususlar

Tuz içeren atık suyun geri dönüşümü iki ana faktör tarafından kısıtlanmaktadır. İlk olarak, tuzlu su sistemine elektroliz prosesi üzerinde zararlı etkisi olan hiçbir kirleticinin eklenmediğinden emin olmak gerekir. Bu, diyafram veya membran ömrünü olumsuz etkileyen ağır metalleri ve özellikle membran hücresi tekniği için enerji tüketimini içerir (Tablo 2.4). Organik bileşiklerin yüksek kalıntı konsantrasyonları da membran hücresi tekniğinde istenmeyen bir durumdur (Tablo 2.4) ve halojenli organik bileşiklerin oluşumuna yol açabilir (Bölüm 3.4.3.3.8). İkinci olarak, elektroliz ünitesinin su dengesine uyulmalıdır [ 33, Euro Chlor 2011 ].

### Ekonomi

Bergen op Zoom'daki SABIC tesisinde, atık su geri dönüşüm sistemi için yatırım maliyetleri 11 milyon EUR tutmuştur. Azalan tuz ve mineralleri giderilmiş su tüketiminden kaynaklanan yıllık maliyet tasarrufu 3,8 milyon EUR düzeyindedir. Bu, yatırım maliyetlerinin iki buçuk ila üç yıl arasında bir geri ödeme süresine sahip olmasına neden olur [ 128, SABIC 2008 ].

### Uygulamanın itici gücü

Bu tekniğin uygulanması için itici güç, azalan tuz ve su tüketimi nedeniyle işletme maliyetlerinin azalmasıdır.

### Örnek tesisler

- Bitterfeld'de (Almanya) AkzoNobel, klor kapasitesi 99 kt/yıl;
- Saint Auban'da (Fransa) Arkema, klor kapasitesi 20 kt/yıl;
- Stade'ta (Almanya) Dow, klor kapasitesi 1.585 kt/yıl;
- Bergen op Zoom'da (Hollanda) SABIC, klor kapasitesi 89 kt/yıl;
- Bydgoszcz'de (Polonya) Zchem, klor kapasitesi 72 kt/yıl, tesis 2012'de kapatıldı.

### Referans literatür

[ 3, Euro Chlor 2011 ], [ 33, Euro Chlor 2011 ], [ 128, SABIC 2008 ], [ 129, Euro Chlor 2007 ], [ 220, Polonya Bakanlığı 2011 ], [ 315, Euro Chlor 2011 ]

### 4.3.2.2 Su

#### 4.3.2.2.1 Genel bakış

Klor-alkali üretiminde tüketilen su, ürünler (hidrojen ve kostik çözelti) yoluyla ya da atık su olarak prosten çıkar (Bölüm 3.3.2).

Atık su üretimi ile ilgili olarak, su tüketimini azaltmak için çeşitli teknikler kullanılabilir ve bunlar aşağıdaki bölümlerde açıklanmıştır. Genel bir bakış CWW MET-Ref de [ 124, EC 2003 ] ve [ 132, Almanya 2000 ]'de bulunabilir.

#### 4.3.2.2.2 Tuzlu su devridaimi

##### Açıklama

Bu teknik, elektroliz hücrelerinden seyrelmiş tuzlu suyun katı tuzla veya buharlaştırma yoluyla yeniden doyurulmasından oluşur. Doymuş tuzlu su hücrelere geri beslenir.

##### Teknik açıklama

Tuzlu su devridaim sisteminin ayrıntılı bir açıklaması Bölüm 2.5'te verilmiştir.

##### Elde edilen çevresel faydalar

Bu tekniğin çevresel faydaları şunları içerir:

- su tüketiminin azaltılması;
- tuz tüketiminin azaltılması;
- klorür emisyonlarının azaltılması.

##### Çevresel performans ve işletme verileri

AB-27 ve EFTA ülkelerindeki hemen hemen tüm membran hücresi tesislerinde tuzlu su devridaim sistemi kullanılır. Deşarj edilen ortalama atık su miktarı, üretilen her bir ton klor için yaklaşık 2 tondur [ 73, Debelles 2011 ]. Karşılaştırma yapmak gerekirse, tek geçişli tuzlu su prosesi kullanıldığında üretilen her bir ton klor için 9-11 ton su, atık su olarak deşarj edilir (Bölüm 4.3.2.3.6).

##### Çapraz ortam etkileri

Çözelti madenciliğiyle hazırlanan tuzlu su kullanan tesislerde devridaim için tükenmiş tuzlu sudaki suyun buharlaştırılması gerekir. Bu, önemli ölçüde ek enerji gerektirir (Bölüm 4.3.2.3.6). Alternatif olarak, seyrelmiş tuzlu su, çözelti madenciliği için yeniden kullanılabilir (Bölüm 4.3.2.2.5).

##### Uygulanabilirlikle ilgili teknik hususlar

Doğal tasarımları nedeniyle, diyafram hücreli tesislerde tuzlu su devridaimi kullanılmaz.

Membran hücreli tesislerin tükenen tuzlu suyu yeniden doymuş hale getirilip yeniden dolaşıma sokulmazsa, bunun yerine diğer üretim birimlerinde kullanılırsa, sahanın toplam su tüketimi azalmaz (Bölüm 4.3.2.2.6).

##### Ekonomi

Tuz ve su tüketiminin azalması nedeniyle işletme maliyetlerinin azalması, tuzlu su devridaimini çoğu durumda ekonomik açıdan elverişli kılar.

##### Uygulamanın itici gücü

Bu tekniğin uygulanması için itici güçler şunları içerir:

- su ve tuz tüketiminin azalması nedeniyle işletme maliyetlerinin azaltılması;
- su kaynaklarının sınırlı düzeyde kullanılabilirliği;
- çevre mevzuatı.

### Örnek tesisler

AB-27 ve EFTA ülkelerindeki hemen hemen tüm membran hücresi tesislerinde tuzlu su devridaim sistemi kullanılır.

### Referans literatür

[ 1, Ullmann's 2006 ], [ 10, Kirk-Othmer 2002 ], [ 17, Hollanda Bakanlığı 1998 ], [ 37, Euro Chlor 2010 ], [ 73, Debelle 2011 ]

#### 4.3.2.2.3 Diğer proses akışlarının geri dönüştürülmesi

##### Açıklama

Bu teknik, klor-alkali tesisindeki proses akışlarının prosesin çeşitli adımlarına geri beslenmesini içerir. Genellikle geri dönüştürülen proses akışları, klor, kostik ve hidrojen işlemlerinden kaynaklanan kondensatları içerir.

##### Teknik açıklama

Klor-alkali tesisinde meydana gelen bazı proses akışları geri dönüştürülebilir [ 33, Euro Chlor 2011 ], [ 121, MicroBio 2012 ]:

- Klor işleme prosesinden kaynaklanan kondensatlar genellikle tuzlu suda geri dönüştürülür.
- Hidrojen işleme prosesinden kaynaklanan kondensatlar kostik üretmek için kullanılabilir veya geri dönüştürülerek tuzlu su doymunlaştırıcıya gönderilebilir.
- Kostik buharlaştırmadan kaynaklanan kondensatlar genellikle tuzlu su döngüsünde geri dönüştürülerek membran elektroliz ünitesinin katolit devresine döndürülür veya gerekirse kostiği seyreltmek için kullanılır.
- Klor kurutma ünitesinden gelen seyreltilmiş sülfürik asit yoğunlukla, deşarj edilecek sıvı atıkların pH derecesini ayarlamak için (en azından kısmen) kullanılabilir. Alternatif olarak asit yeniden deriştirilebilir ve yeniden kullanılabilir.
- Spesifikasyon dışı kostik, pH derecesini ayarlamak veya kostik üretim devresini beslemek gibi başka amaçlar için kullanılabilir.
- Klor soğurma ünitesinden çıkan klorlu kostik atık su, tuzlu suda geri dönüştürülebilir veya satılabilir hipoklorit üretimi için kullanılabilir.
- Klorat gibi tuzlu suda bulunan safsızlıkların reçinelere zarar vermemesi koşuluyla, ikincil tuzlu su saflaştırmasında kullanılan iyon değişirme reçinelerini rejenere etmek için tuzlu su tahliyesi uygulanabilir.
- İkincil tuzlu su saflaştırmasında kullanılan iyon değişim reçinelerinin rejenerasyonundan kaynaklanan durulama suyu geri dönüştürülerek tuzlu su doymunlaştırıcıya döndürülebilir.

##### Elde edilen çevresel faydalar

Bu tekniğin çevresel faydaları şunları içerir:

- su tüketiminin azaltılması;
- tuz tüketiminin azaltılması (bazı akışlar için);
- klorür ve sülfat emisyonlarının azaltılması (bazı akışlar için).

##### Çevresel performans ve işletme verileri

Klor işlemede, 85 °C'den 25 °C'ye soğutulan her bir ton klor için 200 kg yoğunlaşmış su tipik olarak geri dönüştürülür. Hidrojen işlemede, üretilen her bir ton klor için 50-100 kg yoğunlaşmış su, soğutma yoğunluğuna bağlı olarak geri dönüştürülür [ 3, Euro Chlor 2011 ].

##### Çapraz ortam etkileri

Proses akışları geri dönüşümden önce arıtma gerektiriyorsa, ek enerji ve ham madde tüketimi ortaya çıkar. Bu, yerel koşullara bağlı olarak çevresel faydaları dengeleyebilir.

### Uygulanabilirlikle ilgili teknik hususlar

Proses akışlarının geri dönüşümü, döndürüldükleri sıvı akışının saflık gereksinimleri ve tuzlu su devresinin su dengesi olmak üzere iki faktörle sınırlıdır (Bölüm 4.3.2.1.3).

### Ekonomi

Tuz ve su tüketiminin azalması nedeniyle işletme maliyetlerinin azalması, çoğu durumda proses akışlarının geri dönüşümünü ekonomik olarak elverişli kılar.

### Uygulamanın itici gücü

Bu tekniğin uygulanması için itici güçler şunları içerir:

- su ve tuz tüketiminin azalması nedeniyle işletme maliyetlerinin azaltılması;
- su kaynaklarının sınırlı düzeyde kullanılabilirliği;
- çevre mevzuatı.

### Örnek tesisler

AB-27 ve EFTA ülkelerindeki tüm klor-alkali tesislerinde proses akışları değişen derecelerde geri dönüştürülür.

### Referans literatür

[ 33, Euro Chlor 2011 ], [ 121, MicroBio 2012 ]

#### 4.3.2.2.4 Tuzlu su filtreleme çamurlarının derişik hale getirilmesi

### Açıklama

Bu teknik, tuzlu su filtreleme çamurlarının filtre preslerinde, döner tamburlu vakum filtrelerinde veya santrifüjlerde deriştirilmesini içerir. Kalan su, tuzlu su sistemine geri beslenir.

### Teknik açıklama

Bu teknik, çamurun zayıf bir hidroklorik asit çözeltisi ile atık su arıtma ünitesine boşaltılmasını önler ve böylece su ve asit tüketimini ve klorür emisyonlarını azaltır (Bölüm 2.5.3.1 ve 3.4.3.4).

### Elde edilen çevresel faydalar

Bu tekniğin çevresel faydaları şunları içerir:

- su tüketiminin azaltılması;
- asit tüketiminin azaltılması;
- klorür emisyonlarının azaltılması.

### Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

### Çapraz ortam etkileri

Çamur deriştirme ekipmanlarının kurulumu ve işletilmesi için bir miktar ham madde ve enerji kullanılmaktadır.

### Uygulanabilirlikle ilgili teknik hususlar

Genel olarak, bu tekniğin uygulanabilirliğine ilişkin herhangi bir teknik kısıtlama yoktur.

Bazı durumlarda, tuzlu su filtrelemesinden elde edilen filtre kalıntısı, daha fazla deriştirme gerektirmeyecek kadar kurudur.

Atık suyu çözelti madenciliği için yeniden kullanan tesislerde (Bölüm 4.3.2.2.5), tuzlu su filtreleme çamurlarının deriştirilmesi, su tüketiminde azalmaya yol açmaz.

**Ekonomi**

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

**Uygulamanın itici gücü**

Bu tekniğin uygulanması için itici güçler şunları içerir:

- su ve asit tüketiminin azalması nedeniyle işletme maliyetlerinin azaltılması;
- çevre mevzuatı.

**Örnek tesisler**

Tuzlu su filtreleme çamurlarını deriştirme işlemi genellikle klor-alkali tesisleri tarafından uygulanır [ 3, Euro Chlor 2011 ].

**Referans literatür**

[ 3, Euro Chlor 2011 ]

**4.3.2.2.5 Çözelti madenciliği için atık su kullanımı****Açıklama**

Bu teknik, klor-alkali tesisinden gelen atık suyun arıtılması ve çözelti madenciliğinde yeniden kullanılması için tuz madenine geri pompalanmasını içerir.

**Teknik açıklama**

Stade'deki (Almanya) Dow tesisinde, klor-alkali tesisinden gelen atık suyun arıtılması genellikle sıyırma ve hidrojen sülfid ile kimyasal indirgemeyi içerir. Atık su akışlarından bazıları da bir kalsiyum çökeltme ünitesine yönlendirilir. Daha sonra atık su, çözelti madenciliği için yeniden kullanılır [ 111, Dow 2012 ].

**Elde edilen çevresel faydalar**

Bu tekniğin çevresel faydaları şunları içerir:

- su tüketiminin azaltılması;
- tuz tüketiminin azaltılması;
- klorür emisyonlarının azaltılması.

**Çevresel performans ve işletme verileri**

Stade'deki (Almanya) Dow tesisinde, klor-alkali tesisinde üretilen tüm atık sular arıtılmakta ve çözelti madenciliği için geri gönderilmektedir. Atık su oluşmamaktadır [ 57, CAK TÇG 2012 ], [ 111, Dow 2012 ].

**Çapraz ortam etkileri**

Atık suların geri dönüşüm öncesi arıtılması için bir miktar ham madde ve enerji kullanılmaktadır. Atık suyu madene geri pompalamak için ek boru hatları ve enerji gereklidir. Maden, tesisten önemli ölçüde daha yüksek bir rakımda bulunuyorsa, ek enerji tüketimi önemli düzeydedir.

Bu teknik, daha düşük tuzlu su kalitesine ve dolayısıyla hücrenin optimum olmayan koşullar altında (daha fazla elektrik tüketimi) çalışmasına yol açabilir [ 111, Dow 2012 ].

**Uygulanabilirlikle ilgili teknik hususlar**

Bu teknik, ham madde olarak çözelti madenciliğiyle hazırlanmış tuzlu su kullanılan sahalarla sınırlıdır. Bazı tesisler atık sularını çözelti madenciliği için yeniden kullanmak yerine diğer üretim birimlerinde kullanırlar (Bölüm 4.3.2.2.6).

**Ekonomi**

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

### Uygulamanın itici gücü

Bu tekniğin uygulanması için itici güçler şunları içerir:

- su ve tuz tüketiminin azalması nedeniyle işletme maliyetlerinin azaltılması;
- çevre mevzuatı.

### Örnek tesisler

- Stade'ta (Almanya) Dow, klor kapasitesi 1.585 kt/yıl;
- Râmnicu Vâlcea'da (Romanya) Oltchim, membran hücresi ünitesinin klor kapasitesi 105 kt/yıl.

### Referans literatür

[ 57, CAK TÇG 2012 ], [ 111, Dow 2012 ]

#### 4.3.2.2.6 Diğer üretim birimlerinde atık su kullanımı

Atık su üretimi, klor-alkali tesisindeki proses akışlarının geri dönüştürülerek diğer üretim birimlerine döndürülmesiyle azaltılabilir. Bu tekniğin örnekleri arasında, serbest klor (Bölüm 4.3.6.3.7) ve klorat (Bölüm 4.3.6.4.5) içeren atık su akışlarının geri dönüştürülmesi yer alır.

#### 4.3.2.2.7 Çeşitli teknikler

Su tüketimini azaltmaya yönelik diğer teknikler arasında şunlar yer alır [ 124, EC 2003 ], [ 130, Avusturya 1996 ], [ 131, Almanya 2003 ], [ 132, Almanya 2000 ]:

- vakum üretimi için atık su içermeyen prosesler;
- egzoz havası temizliği için atık su içermeyen prosesler;
- vakum tuzu kullanılarak tahliye edilecek tuzlu su miktarının azaltılması;
- nano-filtreleme kullanılarak tahliye edilecek tuzlu su miktarının azaltılması (Bölüm 4.3.6.2.2);
- klorat emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler kullanılarak tahliye edilecek tuzlu su miktarının azaltılması (Bölüm 4.3.6.4).

Proses egzozundaki artık klor seviyeleri kostik ile ıslak yıkama yapılarak giderilse de, üretilen ağartıcı bazen satılabilir hipoklorit üreten üniteyi beslemek için kullanıldığından veya tuzlu su sistemine geri döndürülebildiğinden atık su oluşumu kesin değildir (Bölüm 4.3. 6.3.6).

Üretimi saflaştırma için önemli miktarda enerji gerektiren vakum tuzu kullanılarak tahliye edilecek tuzlu su azaltılabilir (Bölüm 4.3.2.1.1).

#### 4.3.2.2.8 Atık su oluşumunu azaltma tekniklerinin birlikte kullanımı

##### Açıklama

Klor-alkali tesisleri, yerel koşullara bağlı olarak ve bu koşullara göre atık su oluşumunu azaltma tekniklerini genellikle birlikte kullanır.

##### Teknik açıklama

Tekniklerin her biri Bölüm 4.3.2.2.2 ila 4.3.2.2.7 arasında açıklanmıştır.

### Elde edilen çevresel faydalar

Bu tekniğin çevresel faydaları şunları içerir:

- su tüketiminin/atık su üretiminin azaltılması;
- tuz tüketiminin azaltılması;
- klorür emisyonlarının azaltılması.

### Çevresel performans ve işletme verileri

2002'den 2010'a kadar olan dönemde, AB-27 ve EFTA ülkelerindeki klor-alkali tesislerinin ortalama atık su miktarı, üretilen her bir ton klor için 1,87 ile 2,04 ton arasında dalgalanmıştır [ 73, Debelle 2011 ].

Tekniklerin uygun bir kombinasyonu, 0,5–1 m<sup>3</sup>/üretilen t klor düzeyinde atık su oluşumuna neden olur [ 131, Almanya 2003 ].

Düşük atık su üretimine sahip diyafram ve membran hücreli tesislerden örnek veriler Tablo 4.14'te gösterilmektedir.

**Tablo 4.14: 2009-2011 yılları arasında AB-27'de düşük atık su üretimine sahip diyafram ve membran hücreli tesislerden örnek veriler**

| Tesis, konumu                  | Kullanılan teknikler                                                                                                                                       | Referans yıl | m <sup>3</sup> /üretilen t klor cinsinden yıllık ortalama atık su üretimi |                                        |
|--------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|---------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
|                                |                                                                                                                                                            |              | Tuzlu su tahliyesi                                                        | Toplam proses atık suyu <sup>(1)</sup> |
| Włocławek'te (Polonya) Anwil   | Kondensat, ağartıcı ve sülfürik asidin geri dönüşümü                                                                                                       | 2009         | 0                                                                         | 0,26                                   |
| Ludwigshafen'de (Almanya) BASF | Tuzlu su devridaimi; kondensatların, ağartıcının ve sülfürik asidin geri dönüşümü                                                                          | 2011         | 0,15                                                                      | 0,66                                   |
| Stade'deki Dow (Almanya)       | Tuzlu su devridaimi; atık suyun çözelti madenciliğinde kullanımı                                                                                           | 2009         | 0                                                                         | 0                                      |
| Sabiñánigo'da (İspanya) Ercros | Tuzlu su devridaimi; kondensatların, ağartıcının ve sülfürik asidin geri dönüşümü                                                                          | 2009         | 0                                                                         | 0,14                                   |
| Gendorf'ta (Almanya) Vinnolit  | Tuzlu su devridaimi; kondensatların, ağartıcının ve sülfürik asidin geri dönüşümü; birincil ve ikincil tuzlu su saflaştırma prosesinde atık su oluşumu yok | 2011         | 0,09                                                                      | 0,07                                   |
| Knapsack'te (Almanya) Vinnolit | Tuzlu su devridaimi; kondensatların ve sülfürik asidin geri dönüşümü; birincil ve ikincil tuzlu su saflaştırma prosesinde atık su oluşumu yok              | 2011         | 0,07                                                                      | 0,36                                   |

<sup>(1)</sup> Şunları içerir: Tuzlu su tahliyesi/seyreli tuzlu su; birincil tuzlu su saflaştırmasında filtrelerden gelen geri yıkama suyu; ikincil tuzlu su saflaştırmasında (tuzlu su yumuşatma) kullanılan iyon değişim reçinelerinin rejenerasyonu; klor soğutma, hidrojen soğutma ve kostik buharlaştırmadan kaynaklanan kondensatlar; klor soğutma ünitesinden kaynaklanan ağartıcı; klor kurutmadan kaynaklanan sülfürik asit. Şunları içermez: Proses suyunun minerallerinin giderilmesi için iyon değişim reçinelerinin rejenerasyonu; soğutma suyu; pompalardan sızdırmazlık suyu; yıkama suyu; yağmur suyu

Kaynak: [ 57, CAK TÇG 2012 ]

### Çapraz ortam etkileri

Tekniklerin çapraz ortam etkileri Bölüm 4.3.2.2.2 ila 4.3.2.2.7 arasındaki bölümlerde açıklanmıştır.

### Uygulanabilirlikle ilgili teknik hususlar

Her bir tekniğin teknik hususları Bölüm 4.3.2.2.2 ile 4.3.2.2.7 arasında açıklanmıştır.

### Ekonomi

Tekniklerin ekonomisi Bölüm 4.3.2.2.2 ile 4.3.2.2.7 arasında açıklanmıştır.

### Uygulamanın itici gücü

Bu tekniklerin uygulanması için itici güçler şunları içerir:

- su ve genellikle tuz tüketiminin azalması nedeniyle işletme maliyetlerinin azaltılması;
- su kaynaklarının sınırlı düzeyde kullanılabilirliği;
- çevre mevzuatı.

### Örnek tesisler

- Włocławek'te (Polonya) Anwil, klor kapasitesi 214 kt/yıl;
- Ludwigshafen'de (Almanya) BASF, klor kapasitesi 385 kt/yıl;
- Stade'ta (Almanya) Dow, klor kapasitesi 1.585 kt/yıl;
- Sabiñánigo'da (İspanya) Ercros, klor kapasitesi 30 kt/yıl;
- Gendorf'ta (Almanya) Vinnolit, klor kapasitesi 180 kt/yıl;
- Knapsack'te (Almanya) Vinnolit, klor kapasitesi 250 kt/yıl.

### Referans literatür

[ 1, Ullmann's 2006 ], [ 57, CAK TÇG 2012 ], [ 73, Debelle 2011 ], [ 75, COM 2001 ], [ 131, Almanya 2003 ]

## 4.3.2.3 Enerji

### 4.3.2.3.1 Yüksek performanslı çift kutuplu membran hücreleri

#### Açıklama

Bu teknik, seri bir elektrik düzenlemesinden ve elektrotlar arasında küçük boşluklardan yararlanan yüksek performanslı çift kutuplu membran hücrelerinin kullanılmasını içerir.

#### Teknik açıklama

Yeni bir elektroliz ünitesi tasarlama ve inşa etme aşamasında, elektrikli ekipmanların (trafolar, redresörler ve baralar) ve elektrolizörlerin elektrik tüketimi optimize edilebilir. Elektrik tüketimini etkileyen en önemli faktörler kullanılan hücre tekniği ve anma akım yoğunluğudur.

Membran hücreleri genellikle diyafram veya cıva hücrelerinden daha az elektrik tüketir (Bölüm 3.3.4.3). Membran hücresi tekniğinde, çift kutuplu elektrolizörler, tek kutuplu elektrolizörlere kıyasla daha düşük ohm kayıplarına yol açar (Bölüm 2.4.3). Ancak diyafram hücreleri, düşük akım yoğunluklarında çalıştırılırsa, çift kutuplu membran hücrelerine göre daha düşük elektrik tüketimine sahip olabilir (Şekil 3.2). Bununla birlikte, diyafram hücrelerinde üretilen kostik, membran hücrelerinden daha düşük kalitededir ve bir emtia olarak ticarete konu olabilmesi için ağırlıkça %50'ye kadar deriştirilmesi gerekir. Bu nedenle, uygulamada tüm yeni elektroliz üniteleri çift kutuplu membran hücresi tekniğine dayanmaktadır.

Bir elektroliz ünitesinin ilk tasarımında, anma akım yoğunluğu ile ilgili bir karar verilmelidir. Daha yüksek akım yoğunlukları, daha yüksek elektrik tüketimine (Şekil 3.2) ve dolayısıyla daha yüksek işletme maliyetlerine yol açar. Öte yandan, hücre başına üretim hızları akım yoğunluğu ile artar ve bu da yatırım maliyetlerinin düşmesine neden olur. Belirli bir toplam üretim hızı için, seçilen akım yoğunluğu elektrolizör ve hücre sayısını belirler (Tablo 4.15'te örnek verilmiştir) [ 63, Euro Chlor 2011 ].



**Tablo 4.15:** 100 kt/yıl klor kapasiteli çift kutuplu membran hücreli bir tesis için akım yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak hücre ve elektrolizör sayısı

| Akım yoğunluğu (kA/m <sup>2</sup> ) | Elektrolizör sayısı | Elektrolizör başına hücre sayısı | Toplam hücre sayısı | Hücre ve yıl başına t Cl <sub>2</sub> cinsinden üretim hızı |
|-------------------------------------|---------------------|----------------------------------|---------------------|-------------------------------------------------------------|
| 3                                   | 7                   | 164                              | 1.148               | 87                                                          |
| 4                                   | 5                   | 172                              | 860                 | 116                                                         |
| 5                                   | 4                   | 172                              | 688                 | 145                                                         |
| 6                                   | 4                   | 143                              | 572                 | 175                                                         |

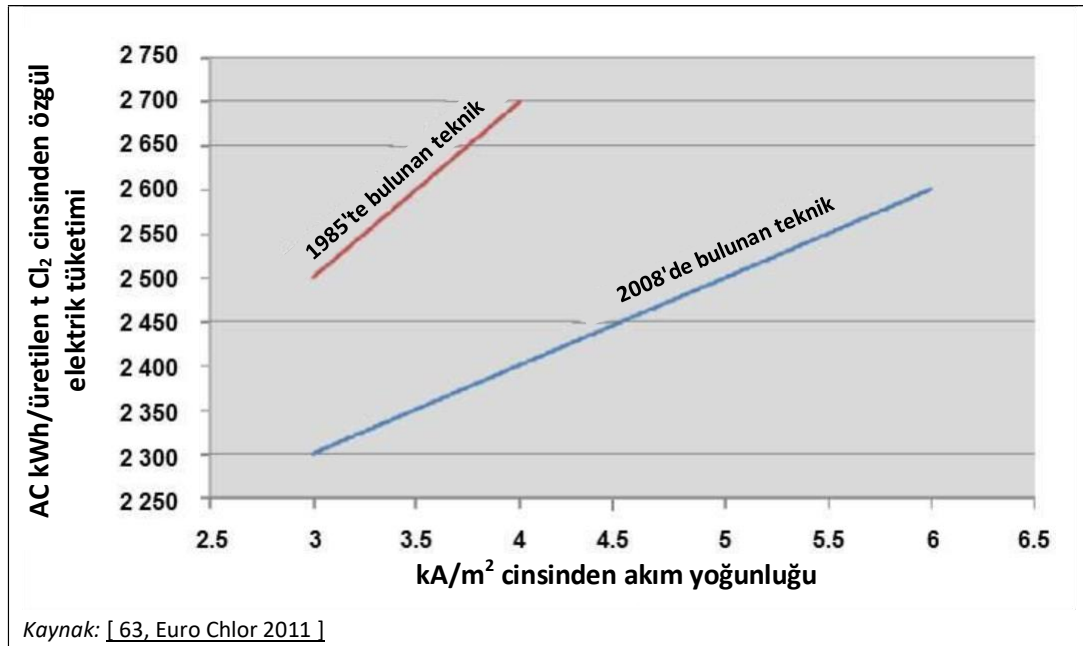
Kaynak: [ 63, Euro Chlor 2011 ]

#### Elde edilen çevresel faydalar

Bu tekniğin çevresel faydası, enerji tüketiminin azalmasıdır.

#### Çevresel performans ve işletme verileri

Membran hücresi tekniği, 1980'lerde geniş ölçekli olarak uygulanmasından bu yana sürekli olarak gelişmiştir. İlk geliştirmelerde anot ve katot kaplamaları, membran tipleri, katot-membran boşluğunun azaltılması, hücrelerde elektrolit dolaşımı ve elektrotlardan ve membranlardan gaz salınımına odaklanılmıştır. 1990'larda, tek kutuplu elektrolizör konfigürasyonlarından çift kutuplulara kademeli olarak geçilerek hücre yapısındaki elektrik direnci azaltılmıştır. Bu gelişmelere bağlı olarak, uygulanabilecek maksimum akım yoğunluğunda da artış olmuştur. Bu gelişmelerin özgül elektrik tüketimi üzerindeki etkisi Şekil 4.3'te gösterilmektedir. 3-4 kA/m<sup>2</sup>'lik akım yoğunluklarında %8-11'lik bir tüketim azalması, eski çift kutuplu elektrolizörlerin (1985) daha yeni olanlarla (2008) değiştirilmesiyle sağlanabilir [ 63, Euro Chlor 2011 ].



**Şekil 4.3:** Çift kutuplu membran hücreleri teknolojik gelişiminin özgül elektrik tüketimi ve maksimum akım yoğunlukları üzerindeki etkisi

Optimum çalışma koşulları altında farklı ekipman tedarikçilerinden alınan en son çift kutuplu membran hücreli elektrolizörlerin elektrik tüketimine ilişkin veriler Tablo 4.16'da özetlenmiştir.

**Tablo 4.16:** Akım yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak en son tekniği kullanan çift kutuplu membran hücreli elektrolizörlerin elektrik tüketimi

| Ekipman tedarikçisi | Birim                                                           | kA/m <sup>2</sup> cinsinden akım yoğunluğu |       |       |       |       |       |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                     |                                                                 | 3                                          | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     |
|                     |                                                                 | Elektrik tüketimi                          |       |       |       |       |       |
| Klor Mühendisleri   | DC kWh/üretilen t NaOH (%100) <sup>(1)</sup>                    | 1.890                                      | 1.950 | 2.000 | 2.060 | 2.110 | 2.170 |
| INEOS               |                                                                 | BV                                         | BV    | BV    | 2.100 | BV    | BV    |
| Uhde                |                                                                 | 1.885                                      | 1.925 | 1.995 | 2.060 | 2.130 | BV    |
| Asahi Kasei         |                                                                 | BV                                         | 1.955 | BV    | 2.094 | BV    | BV    |
| Chlorine Engineers  | DC kWh/üretilen t Cl <sub>2</sub> <sup>(1)</sup> <sup>(2)</sup> | 2.130                                      | 2.200 | 2.260 | 2.320 | 2.380 | 2.450 |
| INEOS               |                                                                 | BV                                         | BV    | BV    | 2.370 | BV    | BV    |
| Uhde                |                                                                 | 2.125                                      | 2.170 | 2.250 | 2.325 | 2.405 | BV    |
| Asahi Kasei         |                                                                 | BV                                         | 2.205 | BV    | 2.362 | BV    | BV    |

(1) Optimum koşullar altında (örneğin tuzlu su kalitesi, sıcaklık, basınç) ve kullanılan membran tipine bağlı olarak yeni bir tesisin çalıştırılması için. Bağlantılar, redresörler ve trafolardan kaynaklanan elektrik kayıpları hariç.

(2) 1,128 t NaOH (%100)/üretilen t Cl<sub>2</sub> varsayımıyla.

Not: BV = bilgi verilmedi.

Kaynak: [ 22, Uhde 2009 ], [ 133, Chlorine Engineers 2011 ], [ 134, INEOS 2011 ], [ 135, Asahi Kasei 2011 ]

Tablo 4.16'daki bilgilere dayanarak ve elektrik bağlantıları ve akım dönüştürme/doğrultma (yeni elektrikli ekipman) nedeniyle %3'lük enerji kayıpları olacağı varsayıldığında, optimum çalışma koşulları altında yeni yüksek performanslı çift kutuplu membran hücreli elektrolizörler için beklenen elektrik tüketim değerleri Tablo 4.17'de özetlenmiştir.

**Tablo 4.17:** Optimum çalışma koşulları altında yeni çift kutuplu membran hücreli elektrolizörlerin beklenen elektrik tüketimi

| kA/m <sup>2</sup> cinsinden akım yoğunluğu                                         | 4     | 5     | 6     | 7     |
|------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| AC kWh/üretilen t Cl <sub>2</sub> cinsinden özgül elektrik tüketimi <sup>(1)</sup> | 2.280 | 2.370 | 2.455 | 2.535 |

(<sup>1</sup>) Optimum koşullar altında (örneğin tuzlu su kalitesi, sıcaklık, basınç) ve kullanılan membran tipine bağlı olarak yeni bir tesisin çalıştırılması için klor, hidrojen ve kostik soda üretimine dayalı tüketim değerleri. 1,128 t NaOH (%100)/üretilen t Cl<sub>2</sub> düzeyinde bir üretim ve bağlantıların, redresörlerin ve trafoların (yeni elektrikli ekipmanlar) neden olduğu %3'lük enerji kaybı varsayılarak. Klor sıvılaştırma ve yardımcı prosesler için elektrik tüketimi hariç.

Kaynak: [ 112, Euro Chlor 2012 ]

Genel olarak, membranda yabancı maddelerin birikmesi ve elektrot kaplamalarının eskimesi nedeniyle bir membran hücresi ünitesinin elektrik tüketimi üç yıl sonra yaklaşık %3–4 artar [ 1, Ullmann's 2006 ], [ 63, Euro Chlor 2011 ].

### Çapraz ortam etkileri

Elektrolizörlerin ve yardımcı ekipmanların üretimi için ham madde ve enerji tüketilir.

### Uygulanabilirlikle ilgili teknik hususlar

Genel olarak, bu tekniğin yeni elektroliz üniteleri için uygulanabilirliği konusunda herhangi bir teknik kısıtlama yoktur. Mevcut bir membran hücresi ünitesinin büyütülmesi durumunda, yardımcı ekipmanlarda bazı modifikasyonlar yapılması gerekebilir. Yeni elektrolizörler mevcut olanlarla uyumlu değilse veya sadece kısmen uyumluysa ek modifikasyonlar gerekir. Ancak, eski bir membran hücresi ünitesinin değiştirilmesi durumunda, özellikle tek kutuplu konfigürasyondan çift kutupluya geçiş yapılıyorsa sadece elektrolizörlerin değil, aynı zamanda bazı yardımcı ekipmanların da değiştirilmesi gerekecektir. Bu durumda, trafolar, redresörler ve baralar gibi elektrik ekipmanları yeniden kullanılamaz ve değiştirilmeleri gerekir. Mevcut bir cıva veya diyafram hücresi tesisinin dönüştürülmesi durumunda genellikle daha birçok uyarılama yapılması gerekir (Bölüm 4.1.2 ve 4.2.3) [ 63, Euro Chlor 2011 ].

Bazı durumlarda, sıfır boşluklu (elektrotlar arasındaki mesafe  $\leq 0,1$  mm) yapıları sahip membran hücrelerinin sağlam bir şekilde çalışması, çok düşük tuz kalitesi nedeniyle mümkün değildir. Tuz kaynağının değiştirilmesi veya ek tuzlu su saflaştırması çok pahalı olacaksa, bunun yerine dar aralıklı yapıya sahip membran hücreleri kullanılacaktır [ 316, Euro Chlor 2012 ].

Enerji tüketimi açısından iki kutuplu konfigürasyonun avantajlarına rağmen, daha sağlam oldukları düşünüldüğünden ve montaj nakliyeden önce yapılabileceğinden, klor kapasitesi  $\leq 20$  kt/yıl olan yeni tesisler için tek kutuplu membran hücreli elektrolizörler kullanılabilir [ 293, Euro Chlor 2012 ].

### Ekonomi

Ham madde, işçilik, bakım, genel giderler ve vergi maliyetlerinin toplamı olan toplam nakit üretim maliyetlerinin yaklaşık %50'sini elektrik oluşturur [ 7, Euro Chlor 2010 ]. Tipik üretim maliyetleri Tablo 4.18'de gösterilmiştir. Yatırım maliyetleri hakkında daha fazla bilgi Bölüm 4.1.2'de bulunabilir.

**Tablo 4.18: 500 kt/yıl klor üretim kapasitesine sahip membran hücreli bir tesis için tipik üretim maliyetleri**

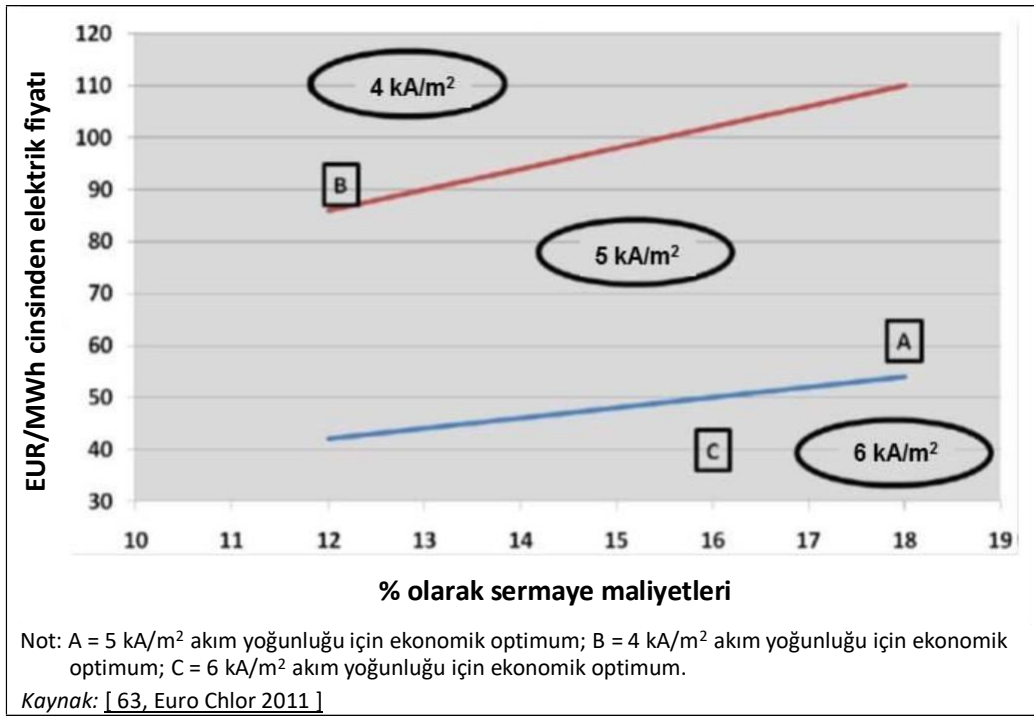
| Maliyet kalemi                                        | Birim    | Birim/üretilen t Cl <sub>2</sub> | EUR/birim | EUR/üretilen t Cl <sub>2</sub> |
|-------------------------------------------------------|----------|----------------------------------|-----------|--------------------------------|
| Tuz                                                   | t        | 1,7                              | 30        | 51                             |
| Membranlar                                            | BV       | BV                               | BV        | 20                             |
| Diğer ham maddeler                                    | BV       | BV                               | BV        | 32                             |
| Buhar                                                 | t        | 2,08                             | 18        | 37                             |
| Diğer şebeke hizmetleri                               | BV       | BV                               | BV        | 6                              |
| Elektrik                                              | AC kWh   | 3.000                            | 0,07      | 210                            |
| <b>Değişken doğrudan maliyetler</b>                   | <b>U</b> | <b>U</b>                         | <b>U</b>  | <b>356</b>                     |
| İşletme maliyetleri                                   | U        | U                                | U         | 6                              |
| Bakım maliyetleri                                     | U        | U                                | U         | 31                             |
| Tesis genel giderleri                                 | U        | U                                | U         | 11                             |
| Vergiler ve sigortalar                                | U        | U                                | U         | 24                             |
| <b>Sabit doğrudan maliyetler</b>                      | <b>U</b> | <b>U</b>                         | <b>U</b>  | <b>72</b>                      |
| <b>Toplam doğrudan maliyetler (değişken + sabit)</b>  | <b>U</b> | <b>U</b>                         | <b>U</b>  | <b>428</b>                     |
| Kurumsal maliyetler                                   | U        | U                                | U         | 14                             |
| <b>Toplam nakit maliyetleri (doğrudan + kurumsal)</b> | <b>U</b> | <b>U</b>                         | <b>U</b>  | <b>442</b>                     |
| Amortisman                                            | U        | U                                | U         | 121                            |
| <b>Toplam üretim maliyetleri (nakit + amortisman)</b> | <b>U</b> | <b>U</b>                         | <b>U</b>  | <b>563</b>                     |

Not: U = uygulanamaz; BV = bilgi verilmedi.  
Kaynak: [ 137, Euro Chlor 2010 ], [ 138, Prochemics 2007 ]

Yeni bir membran hücresi ünitesinin planlama ve tasarım aşamasında, yatırım ve işletme maliyetleri dengelenerek ekonomik optimum aranır. Üye Devletlerdeki ve şirketlerdeki enerji fiyatları ve yatırım maliyetlerindeki farklılıklar nedeniyle nihai sonuç farklı olabilir.

[ 63, Euro Chlor 2011 ]. Örneğin, klor-alkali tesislerin olan AB Üye Devletlerinde 20 GWh/yıl düzeyinde bir endüstriyel tüketim için elektrik fiyatları, Nisan 2011'de Fransa'da 64,5 EUR/MWh ile İtalya'da 131,8 EUR/MWh (KDV hariç son kullanıcı fiyatları) arasında değişmekteydi [ 139, Avrupa'nın Enerji Portalı 2011 ]. Bu rakamlar yalnızca gösterge niteliğindedir, çünkü büyük tüketicilerle kesintiye uğrama ve yük atma ile ilgili sözleşme maddeleri içeren sözleşmeler yapılarak daha düşük fiyatlar elde edilebilir.

Optimum akım yoğunluğuna ilişkin tasarım seçimi, Şekil 4.4'te gösterildiği gibi sermaye maliyetleri ve elektrik fiyatlarından etkilenir. 4 kA/m<sup>2</sup>'lik bir akım yoğunluğu, düşük nispi sermaye maliyetleri ve yüksek elektrik fiyatları için ekonomik optimum iken, 6 kA/m<sup>2</sup>'lik bir akım yoğunluğu, yüksek nispi sermaye maliyetleri ve düşük elektrik fiyatları için optimumdur [ 63, Euro Chlor 2011 ].



Şekil 4.4: Sermaye maliyetlerine ve elektrik fiyatlarına göre akım yoğunluğunun seçimi

Bir elektroliz ünitesinin tasarım aşamasında anma akım yoğunluğunun optimizasyonundan sonra, üretim hızı ve dolayısıyla ilgili çalışma akımı yoğunluğu, ürünlere olan talebe göre belirlenir. Elektrik fiyatlarında günün saatine ve/veya haftanın gününe göre farklılıklar varsa, ekonomik optimizasyon yük atmaya (anlık üretim hızındaki değişiklikler) yol açar [ 300, Euro Chlor 2011 ].

Mevcut bir elektroliz ünitesinin en son teknik kullanılarak çift kutuplu membran hücresi ünitesine dönüştürülmesi için bir model hesaplaması yapılabilir. Yatırım maliyetinin 500 EUR/ton yıllık Cl<sub>2</sub> kapasitesi olduğu varsayıldığında, elektrik fiyatlarına bağlı basit geri ödeme süreleri ve elektrik tüketimindeki tasarruflar Tablo 4.19'da gösterilmektedir. Örneğin, elektrik tüketimi 2,8 AC MWh/üretilen t Cl<sub>2</sub> (elektroliz için AB-27 ve EFTA medyan değeri; Bölüm 3.3.4.3.3 ve 3.3.4.3.4) olan diyafram veya tek kutuplu membran hücreli bir tesisin elektrik tüketimi 2,4 AC MWh/üretilen t Cl<sub>2</sub> olan (6 kA/m<sup>2</sup>'de) yeni bir çift kutuplu membran hücreli tesise dönüştürülmesi, 1

1.40 ,40 AC MWh/üretilen t Cl<sub>2</sub> elektrik tasarrufu sağlayacaktır. 50 EUR/MWh düzeyindeki elektrik fiyatları 24,9 yıllık basit bir geri ödeme süresine yol açarken, 120 EUR/MWh düzeyindeki elektrik fiyatları 10,4 yıllık bir geri ödeme süresine yol açacaktır. Kestiği ağırlıkça %50'ye kadar deriştiren bir diyafram hücreli tesiste, azalan buhar tüketimi nedeniyle geri ödeme süresi daha kısa olacaktır. 3,4 AC MWh/üretilen t Cl<sub>2</sub> (elektroliz için AB-27 ve EFTA medyan değeri) düzeyinde elektrik tüketimine sahip bir cıva hücreli tesisin dönüştürülmesi durumunda,

1,0 MWh/üretile t Cl<sub>2</sub> elektrik tasarrufu sağlanacağı varsayılabilir. 50 EUR/MWh düzeyindeki elektrik fiyatları bu durumda 10,0 yıllık basit bir geri ödeme süresine yol açarken, 120 EUR/MWh düzeyindeki elektrik fiyatları 4,2 yıllık bir geri ödeme süresi sağlayacaktır. Ancak, buhar için ek maliyetler nedeniyle gerçek geri ödeme süresi daha uzun olacaktır.

**Tablo 4.19: Bir elektroliz ünitesinin değiştirilmesi için basit geri ödeme sürelerinin maliyet hesaplaması**

| Bir elektroliz ünitesinin değiştirilmesi için yıl cinsinden basit geri ödeme süreleri                                                                                                                                       |                                        |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| MWh/üretile t Cl <sub>2</sub><br>cinsinden elektrik<br>tasarrufu                                                                                                                                                            | EUR/MWh cinsinden elektrik maliyetleri |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|                                                                                                                                                                                                                             | 30                                     | 40   | 50   | 60   | 70   | 80   | 90   | 100  | 110  | 120  | 130  |
| 0,20                                                                                                                                                                                                                        | 82,5                                   | 61,9 | 49,5 | 41,2 | 35,4 | 30,9 | 27,5 | 24,7 | 22,5 | 20,6 | 19,0 |
| 0,30                                                                                                                                                                                                                        | 55,2                                   | 41,4 | 33,1 | 27,6 | 23,6 | 20,7 | 18,4 | 16,6 | 15,0 | 13,8 | 12,7 |
| 0,40                                                                                                                                                                                                                        | 41,5                                   | 31,1 | 24,9 | 20,7 | 17,8 | 15,5 | 13,8 | 12,4 | 11,3 | 10,4 | 9,6  |
| 0,50                                                                                                                                                                                                                        | 33,2                                   | 24,9 | 19,9 | 16,6 | 14,2 | 12,4 | 11,1 | 10,0 | 9,1  | 8,3  | 7,7  |
| 0,60                                                                                                                                                                                                                        | 27,7                                   | 20,8 | 16,6 | 13,8 | 11,9 | 10,4 | 9,2  | 8,3  | 7,6  | 6,9  | 6,4  |
| 0,70                                                                                                                                                                                                                        | 23,7                                   | 17,8 | 14,2 | 11,9 | 10,2 | 8,9  | 7,9  | 7,1  | 6,5  | 5,9  | 5,5  |
| 0,80                                                                                                                                                                                                                        | 20,8                                   | 15,6 | 12,5 | 10,4 | 8,9  | 7,8  | 6,9  | 6,2  | 5,7  | 5,2  | 4,8  |
| 0,90                                                                                                                                                                                                                        | 18,5                                   | 13,9 | 11,1 | 9,2  | 7,9  | 6,9  | 6,2  | 5,5  | 5,0  | 4,6  | 4,3  |
| 1,00                                                                                                                                                                                                                        | 16,6                                   | 12,5 | 10,0 | 8,3  | 7,1  | 6,2  | 5,5  | 5,0  | 4,5  | 4,2  | 3,8  |
| 1,10                                                                                                                                                                                                                        | 15,1                                   | 11,3 | 9,1  | 7,6  | 6,5  | 5,7  | 5,0  | 4,5  | 4,1  | 3,8  | 3,5  |
| 1,20                                                                                                                                                                                                                        | 13,9                                   | 10,4 | 8,3  | 6,9  | 5,9  | 5,2  | 4,6  | 4,2  | 3,8  | 3,5  | 3,2  |
| 1,30                                                                                                                                                                                                                        | 12,8                                   | 9,6  | 7,7  | 6,4  | 5,5  | 4,8  | 4,3  | 3,8  | 3,5  | 3,2  | 3,0  |
| 1,40                                                                                                                                                                                                                        | 11,9                                   | 8,9  | 7,1  | 5,9  | 5,1  | 4,5  | 4,0  | 3,6  | 3,2  | 3,0  | 2,7  |
| 1,50                                                                                                                                                                                                                        | 11,1                                   | 8,3  | 6,7  | 5,5  | 4,8  | 4,2  | 3,7  | 3,3  | 3,0  | 2,8  | 2,6  |
| 1,60                                                                                                                                                                                                                        | 10,4                                   | 7,8  | 6,2  | 5,2  | 4,5  | 3,9  | 3,5  | 3,1  | 2,8  | 2,6  | 2,4  |
| 1,70                                                                                                                                                                                                                        | 9,8                                    | 7,3  | 5,9  | 4,9  | 4,2  | 3,7  | 3,3  | 2,9  | 2,7  | 2,4  | 2,3  |
| 1,80                                                                                                                                                                                                                        | 9,2                                    | 6,9  | 5,5  | 4,6  | 4,0  | 3,5  | 3,1  | 2,8  | 2,5  | 2,3  | 2,1  |
| 1,90                                                                                                                                                                                                                        | 8,8                                    | 6,6  | 5,3  | 4,4  | 3,8  | 3,3  | 2,9  | 2,6  | 2,4  | 2,2  | 2,0  |
| 2,00                                                                                                                                                                                                                        | 8,3                                    | 6,2  | 5,0  | 4,2  | 3,6  | 3,1  | 2,8  | 2,5  | 2,3  | 2,1  | 1,9  |
| Not: Hesaplama, 500 EUR/ton yıllık Cl <sub>2</sub> kapasiteli yeni bir çift kutuplu membran hücresi ünitesi için varsayılan yatırım maliyetlerine dayanmaktadır. Hesaplama enflasyon ve faiz oranları dikkate alınmamıştır. |                                        |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |

Endüstride enerji tasarruflu ekipmanlar için istenen ortalama geri ödeme süresi yaklaşık üç yıldır [ 114, Delfrate ve Schmitt 2010 ]. Yukarıda bahsedilen model hesaplamalarından da görülebileceği gibi, mevcut bir elektroliz ünitesinin daha düşük enerji tüketimine sahip bir üniteye dönüştürülmesi, genellikle daha uzun geri ödeme süreleri ile sonuçlanır.

#### Uygulamanın itici gücü

Bu teknolojinin uygulanması için itici güçler şunları içerir:

- mevcut bir tesisin kapasitesini artırmaya yönelik iş kararı;
- çevre mevzuatı (cıva hücreli bir tesisin dönüştürülmesi için);
- çevre mevzuatı ve onunla birlikte iş sağlığı ve güvenliği mevzuatı (asbestli diyaframlı hücreli tesisin dönüştürülmesi için);
- üretilen kostiğin kalitesinin iyileştirilmesi (bir diyafram hücreli tesisin dönüştürülmesi için);
- enerji tüketimi ile ilgili maliyetlerin azaltılması.

#### Örnek tesisler

Yakın zamanda yeni membran hücresi kapasiteleri kuran tesislere örnek olarak şunlar gösterilebilir:

- Sabiñánigo'da (İspanya) Ercros, klor kapasitesi 30 kt/yıl, yeni membran hücresi ünitesi 2009 yılında devreye alındı;
- Gendorf'ta (Almanya) Vinnolit, klor kapasitesi 180 kt/yıl, yeni membran hücresi ünitesi

2009 yılında devreye alındı;

- Knapsack'te (Almanya) Vinnolit, klor kapasitesi 250 kt/yıl, yeni membran hücresi ünitesi 2009 yılında devreye alındı.

### Referans literatür

[ 1, Ullmann's 2006 ], [ 7, Euro Chlor 2010 ], [ 22, Uhde 2009 ], [ 63, Euro Chlor 2011 ], [ 112, Euro Chlor 2012 ], [ 114, Delfrate ve Schmitt 2010 ], [ 133, Chlorine Engineers 2011 ], [ 134, INEOS 2011 ], [ 135, Asahi Kasei 2011 ], [ 137, Euro Chlor 2010 ], [ 138, Prochemics 2007 ], [ 139, Avrupa Enerji Portalı 2011 ], [ 300, Euro Chlor 2011 ]

#### 4.3.2.3.2 Yüksek performanslı membranlar

##### Açıklama

Membran hücrelerinde kullanılan yüksek performanslı membranlar, belirli çalışma koşulları altında mekanik ve kimyasal kararlılık sağlar, az voltaj düşüşü ve yüksek akım verimliliği gösterirler.

##### Teknik açıklama

Membran, membran hücresi tekniğinin en kritik bileşenidir. Bileşimi ve yapısı Bölüm 2.4.2'de açıklanmıştır. Akım yoğunluğu ve hücre voltajı ve dolayısıyla enerji kullanımı büyük ölçüde membran kalitesine bağlıdır. Membrandan geçiş sırasında yaşanan ohm düşüşü, toplam hücre voltajının yaklaşık %10-15'ini temsil eder ve yabancı maddelerin birikmesi nedeniyle membranın ömrü boyunca artabilir. Üreticiler, dar ve sıfır boşluklu elektrolizörlerde kullanım için sürekli olarak yeni yüksek performanslı membranlar geliştirmektedir (daha düşük hücre voltajı, daha az enerji kullanımı) [ 26, Euro Chlor 2010 ], [ 146, Arkema 2009 ], [ 333, Euro Chlor 2012 ].

Çift kutuplu ve tek kutuplu hücreler için en uygun membranın seçimi, aşağıdakiler de dahil olmak üzere çeşitli faktörlere bağlıdır [ 203, Eckerscham 2011 ]:

- elektrolizör teknolojisi;
- enerji fiyatları;
- dayanıklılık;
- tuzlu su kalitesi;
- kostik ve klor için müşteri spesifikasyonları;
- membranın gerekli ömrü;
- enerji tüketimi (akım yoğunluğu);
- elektrik yükündeki değişiklikler.

##### Elde edilen çevresel faydalar

Bu tekniğin çevresel faydaları şunları içerir:

- enerji tüketiminin azaltılması;
- klorat emisyonlarının azaltılması;
- tuzlu su tahliye hızı klorat derişimine göre belirlenirse, tuz ve su tüketiminin yanı sıra klorür emisyonlarının azaltılması.

##### Çevresel performans ve işletme verileri

Yeni yüksek performanslı membranlar, 6,0 kA/m<sup>2</sup> akım yoğunluğunda (koşullar: 0 mm boşluk, boyutsal olarak kararlı anot, aktif katot, ağırlıkça %32 NaOH, anolit içinde 200 g NaCl/l, 90 °C) ve > %95 akım verimliliğinde yaklaşık 3,0 V düzeyinde bir hücre voltajı gösterir. Membran ömürleri üç ila beş yıl arasında değişir [ 26, Euro Chlor 2010 ], [ 136, Asahi Kasei 2008 ], [ 189, Nitini 2011 ]. Genel olarak akım yoğunluğu ve elektrot mesafesi arttıkça hücre voltajı da artar. Tek kutuplu elektrolizörler için olan membranlar, mekanik kararlılık için daha fazla gereksinim nedeniyle çift kutuplu elektrolizörlere göre daha yüksek voltaj düşüşleri gösterir [ 26, Euro Chlor 2010 ], [ 188, DuPont 2006 ], [ 204, Asahi Glass 2011 ].

Bir membran hücresi ünitesinin elektrik tüketiminin yanı sıra klorat ve oksijen oluşumu, safsızlıkların birikmesi nedeniyle membran yaşıyla birlikte artar. Tuzlu su tahliye hızı klorat derişimine göre belirlenirse, bu ayrıca su ve tuz tüketiminin artmasına neden olabilir [ 1, Ullmann's 2006 ], [ 63, Euro Chlor 2011 ], [ 121, MicroBio 2012 ].

Hizmet ömrünün sonunda bir membranın, kullanılan elektrolizör tipiyle uyumlu en iyi membranla değıştirilmesi, tipik olarak  $\leq 20$  AC kWh/üretile t Cl<sub>2</sub> düzeyinde elektrik tasarrufu sağlar [ 3, Euro Chlor 2011 ].

### Çapraz ortam etkileri

Membranların üretimi için bir miktar ham madde ve enerji tüketilmektedir. Yüksek performanslı membranların kullanımı ek tuzlu su arıtması gerektirebilir ve bu da ek enerji ve yardımcı malzeme tüketimine ve ek atık oluşumuna yol açabilir.

### Uygulanabilirlikle ilgili teknik hususlar

Genel olarak, yeni membran hücrelerinde yüksek performanslı membranların kullanımına ilişkin herhangi bir kısıtlama yoktur. Mevcut membran hücreleri genellikle, belirli koşullar altında ilgili ekipman tedarikçisinden geliştirilmiş membranların temin edilebilirliğine bağılı olarak güçlendirilebilir [ 63, Euro Chlor 2011 ].

Bazı durumlarda, yetersiz kimyasal ve/veya mekanik mukavemetleri nedeniyle mümkün olan en az voltaj düşüşü gösteren membranların kullanımı mümkün değildir [ 316, Euro Chlor 2012 ].

### Ekonomi

Membranların ortalama maliyeti yaklaşık 500 EUR/m<sup>2</sup>'dir. 6 kA/m<sup>2</sup> akım yoğunluğunda ve %95 akım verimliliğinde çalışan çift kutuplu bir elektrolizör için klor üretim hızı 64 t/(m<sup>2</sup>.yıl) düzeyindedir. Bir membranın ortalama ömrü yaklaşık dört yıldır. Bu, 256 t/m<sup>2</sup>'lik bir toplam klor üretimine ve bir Elektrokimyasal Birim için toplam değışken maliyetlerin yaklaşık %1'ine karşılık gelen 2,0 EUR/üretile t Cl<sub>2</sub>'lik özgül membran maliyetlerine neden olur. Membran ömrü üç yıla düşerse, bu özgül maliyet 2,6 EUR/üretile t Cl<sub>2</sub> olur. 3,5 kA/m<sup>2</sup> akım yoğunluğunda çalışan tek kutuplu bir membran elektrolizörü için özgül maliyetler çok daha yüksektir (3,4 EUR/üretile t Cl<sub>2</sub>). Uygulamada, contaların membranlarla aynı anda değıştirilmesi gerektiğinden yukarıda bahsedilen maliyetler iki katına çıkar [ 26, Euro Chlor 2010 ].

Buhar maliyetleri elektrik maliyetlerinden daha yüksek olduğunda, hücre voltajını önemli ölçüde düşürmemek ekonomik açıdan uygundur, çünkü bu, çalışma sıcaklığını korumak için tuzlu suyun buharla ilaveten ısıtılmasıyla telafi yapılmasını gerektirecektir [ 26, Euro Chlor 2010 ].

### Uygulamanın itici gücü

Bu tekniğin uygulanması için itici güçler şunları içerir:

- ömürlerinin sonunda membranların değıştirilmesi;
- enerji tüketimi ile ilgili maliyetlerin azaltılması;
- üretim hızının artması;
- ürün kalitesinin iyileştirilmesi;
- ekipmanlar ve bakım ile ilgili maliyetlerin azaltılması.

### Örnek tesisler

Yüksek performanslı membranlar genellikle membran hücreli tesisler tarafından kullanılır.



### Referans literatür

[ 3, Euro Chlor 2011 ], [ 22, Uhde 2009 ], [ 26, Euro Chlor 2010 ], [ 63, Euro Chlor 2011 ], [ 121, MicroBio 2012 ], [ 136, Asahi Kasei 2008 ], [ 188, DuPont 2006 ], [ 189, Nitini 2011 ], [ 203, Eckerscham 2011 ], [ 204, Asahi Glass 2011 ], [ 333, Euro Chlor 2012 ]

#### 4.3.2.3.3 Yüksek performanslı elektrotlar ve kaplamalar

##### Açıklama

Bu teknik, geliştirilmiş gaz salımı (düşük gaz kabarcığı aşırı gerilimi) ve düşük elektrot aşırı gerilimi olan elektrot ve kaplamaların kullanılmasını içerir.

##### Teknik açıklama

Yüksek performanslı membranların geliştirilmesinde olduğu gibi, üreticiler elektrotların ve kaplamaların performansını sürekli olarak iyileştirmektedir. Elektrot yapısı için dikkate alınan faktörler arasında akım dağılımı, gaz salımı, yapısal toleransları koruma imkanı, elektrik direnci ve yeniden kaplamanın uygulanabilirliği yer alır. Kaplamalar, düşük aşırı gerilimlerin yanı sıra mekanik ve (elektro-)kimyasal sağlamlık açısından optimize edilmiştir [ 21, Kirk-Othmer 1995 ].

Belirli anolit koşullarında, belirli bir kaplamanın daha düşük oksijen aşırı gerilimi, daha düşük klorat üretimine neden olur. Ancak bu, hücrelerin akım verimliliğini değiştirmez. Klorat oluşumu azalırken oksijen oluşumu artacaktır [ 216, O'Brien ve diğ. 2005, Bölüm 7.5.9.4 ].

Diyafram hücresi tekniğinde, genişletilebilir bir anodun kullanılması (Bölüm 2.3.2), elektrotlar arasında kontrollü 3 mm'lik bir boşluk yaratılmasına olanak tanır; böylece enerji tüketimini azaltılır [ 21, Kirk-Othmer 1995 ]. Anotlar ve katotlar için kullanılan kaplamalar Bölüm 2.3.2'de açıklanmıştır.

Membran hücresi tekniğinde, elektrot yapılarının en önemli yönleri, membranı destekleme gerekliliği ve elektrot yüzeyinin arkasına gaz salımıdır. İkincisi, gaz kabarcıklarının neden olduğu elektrik direncini azaltmayı amaçlar [ 1, Ullmann's 2006 ].

##### Elde edilen çevresel faydalar

Bu tekniğin çevresel faydaları şunları içerir:

- enerji tüketiminin azaltılması;
- klorat emisyonlarının azaltılması.

##### Çevresel performans ve işletme verileri

Diyafram hücrelerinin anot kaplamalarının ömrü on iki yıldan fazladır ve klor üretimi 240 t Cl<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>'yi aşmaktadır [ 1, Ullmann's 2006 ].

Membran hücrelerinin anot ve katot kaplamalarının tipik ömürleri sekiz yılı aşmaktadır [ 22, Uhde 2009 ] [ 134, INEOS 2011 ].

Arkema'da asbestsiz diyaframlara dönüşüm ayrıca anotların ve katotların genişletilebilir anotlar ve daha iyi performans gösteren katotlarla değiştirilmesini de içerdiğinden, elektroliz için toplam elektrik tüketiminde %3–4'lük bir azalma sağlanmıştır (Bölüm 4.2.2) [ 31, Euro Chlor 2010 ]. Diyafram hücrelerindeki anotların genişletilebilir anotlarla değiştirilmesi, tipik olarak ≤ 50 AC kWh/üretile t Cl<sub>2</sub> düzeyinde elektrik tasarrufu sağlar [ 3, Euro Chlor 2011 ].

##### Çapraz ortam etkileri

Elektrotların ve kaplamaların üretimi için bazı ham maddeler ve enerji tüketilir.

### Uygulanabilirlikle ilgili teknik hususlar

Genel olarak, bu tekniğin yeni elektroliz üniteleri için uygulanabilirliği konusunda herhangi bir teknik kısıtlama yoktur. Mevcut elektroliz ünitelerinde, bazı ekipman tedarikçileri hücreleri güçlendirme olanağı sunar [ 22, Uhde 2009 ]. Kaplamalar, ilgili ekipman sağlayıcısından temin edilebilmelerine bağlı olarak genellikle iyileştirilebilir [ 63, Euro Chlor 2011 ].

Daha düşük aşırı gerilime sahip kaplamalar kullanılarak klorat oluşumunun azaltılması, üretilen klorun kalite gereklilikleriyle sınırlıdır [ 216, O'Brien ve diğ. 2005, Bölüm 7.5.9.4 ].

### Ekonomi

Örgünün çıkarılmasına bağlı olarak elektrot yeniden kaplama maliyetleri birkaç bin EUR/m<sup>2</sup>'yi bulabilir [ 3, Euro Chlor 2011 ].

Yatırım maliyetleri nedeniyle, elektrotların ve kaplamaların daha iyileriyle değiştirilmeleri genellikle elektrotların yeniden kaplanması gerektiğinde gerçekleştirilir.

### Uygulamanın itici gücü

Bu tekniğin uygulanması için itici güçler şunları içerir:

- elektrotların yeniden kaplanması;
- enerji tüketimi ile ilgili maliyetlerin azaltılması;
- üretim hızının artması;
- ürün kalitesinin iyileştirilmesi;
- ekipmanlar ve bakımla ilgili maliyetlerin azaltılması.

### Örnek tesisler

- Fos-sur-mer'de (Fransa) Kem One (eski adıyla Arkema), diyafram hücresi ünitesinin klor kapasitesi 150 kt/yıl;
- Lavéra'da (Fransa) Kem One (eski adıyla Arkema), diyafram hücresi ünitesinin klor kapasitesi 175 kt/yıl.

### Referans literatür

[ 1, Ullmann's 2006 ], [ 3, Euro Chlor 2011 ], [ 21, Kirk-Othmer 1995 ], [ 22, Uhde 2009 ], [ 63, Euro Chlor 2011 ], [ 134, INEOS 2011 ], [ 216, O'Brien ve diğ. 2005, Bölüm 7.5.9.4 ]

#### 4.3.2.3.4 Yüksek saflıkta tuzlu su

##### Açıklama

Bu teknik, enerji tüketimini artırabilecek elektrotların ve diyaframların/membranların kontaminasyonunu en aza indirmek için tuzlu suyun yeterince saflaştırılmasını içerir.

##### Teknik açıklama

Çeşitli safsızlık türleri elektrotlar, diyaframlar ve membranlar üzerinde zararlı bir etkiye sebep olabilir. Membran hücresi tekniği, özellikle tuzlu su safsızlıklarına karşı hassastır (Tablo 2.4). Gerekli tuzlu su saflığı genellikle üreticinin ekipman spesifikasyonlarında belirtilir.

Tuzlu su saflaştırma sistemini tasarlamadan önce, genellikle tuzlu suyun tam bir karakterizasyonu gerçekleştirilir ve ardından tuzlu su saflaştırması için pilot denemeler yapılır. Birincil ve ikincil tuzlu su saflaştırma yoluyla en önemli safsızlıkların giderilmesine yönelik teknikler, tüm klor-alkali tesislerinde uygulanmaktadır (Bölüm 2.5.3). Saflaştırma prosesinin tasarımı sırasında stronsiyum ve alüminyum gibi bazı özel safsızlıklar hesaba katılabilir. Bir cıva hücreli tesisin bir membran hücreli tesise dönüştürülmesi durumunda cıva safsızlıklarının geçici olarak uzaklaştırılması gerekli olabilir [ 143, Healy 2011 ].

Tuzlu sudaki klorat derişimin azaltma teknikleri Bölüm 4.3.6.4'te açıklanırken sülfat giderimi için baryum tuzlarının eklenmesi nano-filtreleme kullanılarak önlenabilir (Bölüm 4.3.6.2.2).

#### **Elde edilen çevresel faydalar**

Bu tekniğin çevresel faydaları şunları içerir:

- enerji tüketiminin azaltılması;
- klorat emisyonlarının azaltılması.

#### **Çevresel performans ve işletme verileri**

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

#### **Çapraz ortam etkileri**

Ek tuzlu su saflaştırma adımları, ek enerji ve yardımcı malzeme tüketimine ve ek atık oluşumuna yol açabilir.

#### **Uygulanabilirlikle ilgili teknik hususlar**

Genel olarak, bu tekniğin uygulanabilirliğine ilişkin herhangi bir teknik kısıtlama yoktur.

#### **Ekonomi**

Ek tuzlu su arıtma, azalan enerji tüketimi ve azalan bakım maliyetleri nedeniyle tasarrufları bile aşabilecek artan maliyetlere yol açar. Bazen tuzlu su saflaştırma prosesinde değişiklik yapmak yerine başka bir tuz kaynağı seçmek daha ekonomiktir.

#### **Uygulamanın itici gücü**

Bu tekniğin uygulanması için itici güçler şunları içerir:

- enerji tüketimi ile ilgili maliyetlerin azaltılması;
- ekipmanlar ve bakımla ilgili maliyetlerin azaltılması.

#### **Örnek tesisler**

Tüm klor-alkali tesislerinde birincil tuzlu su saflaştırması uygulanmaktadır. Tüm membran hücreli tesislerde ikincil tuzlu su saflaştırması uygulanmaktadır.

#### **Referans literatür**

[ 3, Euro Chlor 2011 ], [ 143, Healy 2011 ]

#### **4.3.2.3.5 Bir topaklanma önleyici madde olarak demir(III) mezo-tartarat**

##### **Açıklama**

Bu teknik, ayrışma ürünleri membrana zarar verebilecek ve enerji tüketimini artırabilecek demir siyanür yerine topaklanmayı önleyici bir madde olarak demir(III) mezo-tartarat kullanılmasını içerir.

##### **Teknik açıklama**

Sodyum klorür %75 bağıl nemin (kritik nem) üzerinde higroskopiktir (nem çekici). Bu nedenle, tuz kristalleri depolama sırasında yüzeylerinde tuzlu su filmi oluşturacak kadar nemi emebilir. Daha sonra sıcaklıktaki veya havadaki nemdeki değişikliklerden dolayı su buharlaşması, tuzlu su filminin yeniden kristalleşmesine neden olur ve kristaller birbirine bağlanır. Kristallerde bulunan az miktarda tuzlu suyun varlığı da topaklanmaya katkıda bulunabilir. Tuz kurutucudan daha yüksek sıcaklıklarda çıkan buharlaştırılmış tuzun, silolarda soğutma sırasında topaklanma eğilimi artar. Topaklanma, yükleme/boşaltma ve nakliye açısından tuzun taşınmasına engel teşkil eder. Topaklanmayı önlemek için, tuzun üzerine sık sık sulu bir demir siyanür çözeltisi püskürtülür. Nihai olarak 2-20 ppmw düzeyinde bir sodyum demir siyanür dekahidrat ( $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ) konsantrasyonu

genellikle topaklanmayı önlemek için yeterlidir [ 66, Ullmann's 2010 ]. Demir siyanür, sodyum klorürün kristalleşme davranışını değiştirerek topaklanmayı önler [ 140, Giatti 2011 ].

Demir siyanür kullanmanın dezavantajı, kompleksin çok kararlı olmasıdır; böylelikle demir, birincil tuzlu su saflaştırması sırasında oksitlenip hidroksit olarak ayrışmaz. Dolayısıyla demir siyanür, Fe(III) ve siyanür oluşturmak üzere klor ile reaksiyona gireceği elektroliz hücresine aktarılır. Siyanür oksitlenerek siyanata dönüşür ve bu da oksitlenerek amonyağa dönüşebilir [ 140, Giatti 2011 ]. Amonyak, patlayıcı azot triklorür oluşumuna yol açabileceğinden tuzlu suda istenmeyen bir safsızlıktır (Bölüm 2.6.11.4). Demir de elektrotlar üzerinde veya membranlar üzerinde/içinde biriktiğinden, elektrotların ve membranların ömrünün kısalmasına, ürün kalitelerinin düşmesine ve daha yüksek enerji tüketimine yol açtığı için membran hücresi tekniğinde istenmeyen bir durumdur (Tablo 2.4).

Demir siyanür, 80 °C'den yüksek sıcaklıklarda ve pH > 7'de yeniden doymuş tuzlu suya klor eklenerek ve ardından açığa çıkan demiri uzaklaştırmak için birincil saflaştırma yapılarak azot triklorür oluşumu olmadan çöktürülebilir. Ancak bu teknik, ek yatırım ve işletme maliyetleri nedeniyle nadiren kullanılmaktadır [ 187, Debelle ve Millet 2011 ], [ 315, Euro Chlor 2011 ].

Demir(III) *mezo*-tartarat, 2004 yılında alternatif bir topaklanma önleyici madde olarak piyasaya sunulmuştur. Bu kompleks, termodinamik açıdan daha az kararlı olduğundan, birincil tuzlu su saflaştırması sırasında demir hidroksit olarak çöktürülür. Artık tartarat, elektroliz hücrelerine aktarılır ve tamamen oksitlenerek hidroklorik asit ve karbondioksit dönüşür. İstenmeyen maddeler oluşmaz [ 140, Giatti 2011 ].

#### **Elde edilen çevresel faydalar**

Bu tekniğin çevresel faydaları şunları içerir:

- enerji tüketiminin azaltılması;
- patlayıcı azot triklorür oluşumunun azaltılmasıyla klorun sıvılaştırıldığı durumlarda kazara emisyon riskinin azaltılması.

#### **Çevresel performans ve işletme verileri**

Rotterdam'daki (Hollanda) AkzoNobel tesisinde demir siyanür içeren tuzlu su ile yapılan test çalışmaları, ilk ayda yaklaşık 50 mV düzeyinde bir hücre voltajı artışı ortaya çıkardı. Demir(III) *mezo*-tartarat içeren tuzlu suda böyle bir artış tespit edilmedi [ 140, Giatti 2011 ].

#### **Çapraz ortam etkileri**

Demir(III) *mezo*-tartarat üretimi için bazı ham maddeler ve enerji tüketilir. Bu topaklanmayı önleyici madde biyolojik olarak parçalanabilir ve toprakta veya suda hızla ayrışır [ 141, AkzoNobel 2011 ]. Tuzlu su devresinde halojenli organik bileşikler oluşmaz [ 140, Giatti 2011 ].

Demir(III) *mezo*-tartarat kullanımının bir dezavantajı, tuzun demir içeriğinin demir siyanüre kıyasla yaklaşık %15 artması ve bunun da tuzlu su saflaştırmasında daha fazla katı atık oluşmasına neden olmasıdır [ 315, Euro Chlor 2011 ].

#### **Uygulanabilirlikle ilgili teknik hususlar**

Genel olarak, bu tekniğin uygulanabilirliğine ilişkin herhangi bir teknik kısıtlama yoktur.

Demir(III) *mezo*-tartaratın akış özellikleri zamanla bozulduğundan tuzun stok kontrolünün dikkatli yapılması gerekir [ 316, Euro Chlor 2012 ].

#### **Ekonomi**

Demir siyanüre kıyasla biraz daha yüksek miktarlarda demir(III) *mezo*-tartarat gereklidir. Enerji tüketiminin azaltılmasından kaynaklanan maliyet tasarrufu, tuzlu su asitlendirmesi yapılan tesislerde %5'e kadar çıkabilir. Hücrelere beslenen tuzlu su alkali ise maliyet tasarrufu ihmal edilebilir düzeydedir [ 316, Euro Chlor 2012 ]. Elektrotların ve membranların daha uzun ömürlü olması ve bakım nedeniyle azalan arıza süresinin yanı sıra artan ürün kalitesi ek tasarruflar sağlar [ 141, AkzoNobel 2011 ].

Azaltılan enerji tüketimi nedeniyle benzer maliyet tasarrufları, bir demir siyanür ayrıştırma ünitesi ile de sağlanabilir [ 316, Euro Chlor 2012 ]. Ancak bu teknik, ek yatırım ve işletme maliyetleri nedeniyle nadiren kullanılmaktadır [ 315, Euro Chlor 2011 ].

2011 yılında, demir(III) *mezo-tartarat*, yalnızca belirli bir tedarikçiden vakum tuzu satın alınmasıyla bağlantılı olarak temin edilebilirdi.

#### Uygulamanın itici gücü

Bu tekniğin uygulanması için itici güçler şunları içerir [ 141, AkzoNobel 2011 ]:

- enerji tüketimi ile ilgili maliyetlerin azaltılması;
- ekipmanlar ve bakımla ilgili maliyetlerin azaltılması;
- proses güvenliğinin artması.

#### Örnek tesisler

2011'de AkzoNobel, kendi klor-alkali tesislerinde 2005'ten beri demir(III) *mezo-tartaratlı* yaklaşık 1 Mt/yıl vakum tuzu kullandığını bildirdi [ 141, AkzoNobel 2011 ]. 2010 yılında, AkzoNobel ile başka bir Avrupalı klor üreticisi arasında 0,5 Mt/yıl demir(III) *mezo-tartaratlı* vakum tuzu için bir sözleşme imzalandı [ 142, AkzoNobel 2010 ].

#### Referans literatür

[ 66, Ullmann's 2010 ], [ 140, Giatti 2011 ], [ 141, AkzoNobel 2011 ], [ 142, AkzoNobel 2010 ], [ 187, Debelle ve Millet 2011 ], [ 315, Euro Chlor 2011 ], [ 316, Euro Chlor 2012 ]

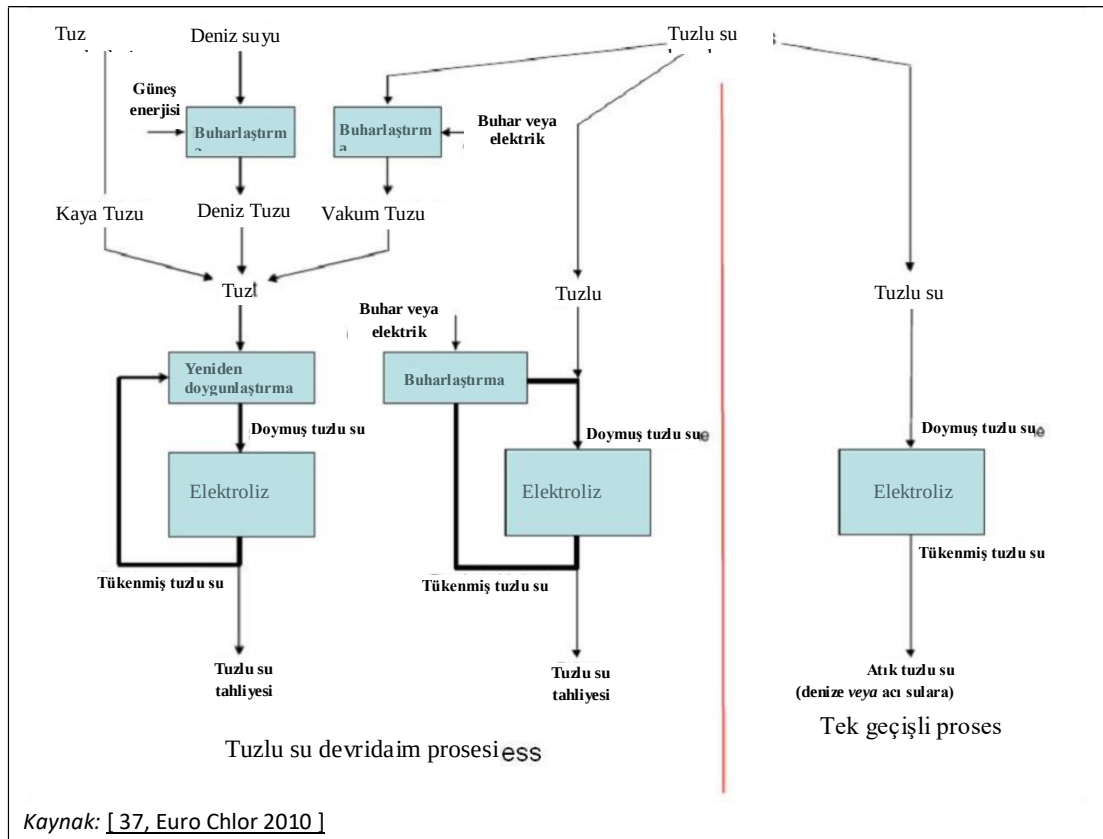
#### 4.3.2.3.6 Tek geçişli tuzlu su sistemi

##### Açıklama

Bu teknik, elektroliz hücrelerinden çıkan seyrelmiş tuzlu suyun yeniden deriştirilmesi ve devridaim edilmesi yerine doğrudan bir alıcı su kütlesine boşaltıldığı tek geçişli bir tuzlu su sisteminin kullanılmasını içerir.

##### Teknik açıklama

Tuzlu su devridaimi ve tek geçişli tuzlu su proseslerinin bir akış diyagramı Şekil 4.5'te gösterilmektedir.



**Şekil 4.5: Tuzlu su devridaimi ve tek geçişli tuzlu su proseslerinin akış diyagramı**

Çözeltili madencilikleriyle hazırlanmış tuzlu su, membran hücreli tesislerde bir ham madde olarak kullanıldığında, tek geçişli tuzlu su prosesi, tuzlu su hazırlama için enerji tüketiminde bir azalma sağlar. Bunun nedeni, her bir ton tuza üç ton suyun eşlik etmesidir. Olağan tuzlu su devridaim işlemi ile, elektrolizden sonra seyrelmiş tuzlu suyu yeniden deriştirmek için bu suyun uzaklaştırılmasına ihtiyaç olacaktır. Bu, elektroliz tesisinin dışındaki bir vakum tuzu tesisinde veya elektroliz tesisinin tuzlu su devresine entegre edilmiş bir buharlaştırma ünitesinde gerçekleştirilebilir. Tek geçişli tuzlu su prosesi çalıştırıldığında, bu enerji tüketimi önlenir [ 37, Euro Chlor 2010 ].

#### Elde edilen çevresel faydalar

Bu teknolojinin çevresel faydası, enerji tüketiminin azalmasıdır.

#### Çevresel performans ve işletme verileri

Bir membran hücreli tesiste, tuzlu su devresine su girişleri (besleme tuzlu suyuyla yardımcı malzemeler yoluyla), su çıkışlarından (elektro-ozmoz, klordaki su, tuzlu su tahliyesi) oldukça düşüktür. Aslında önemli miktarda su (bir ton klor için yaklaşık iki ton), anodik bölmeden katodik bölmeye membran içinden geçer [ 37, Euro Chlor 2010 ]. Üretilen her bir ton klor başına 1,7 ton tuz tüketimi olduğu varsayıldığında, bu, üretilen her bir ton klor için yaklaşık 3,2 ton suyun buharlaştırılmasına neden olacaktır.

Buharlaştırma, çok etkili bir buharlaştırma ünitesinde buhar kullanılarak veya mekanik buharla yeniden sıkıştırma yoluyla elektrik kullanılarak gerçekleştirilebilir [ 37, Euro Chlor 2010 ]. Tablo 4.20’de ilgili enerji tüketim rakamları gösterilmektedir.

**Tablo 4.20: Çözelti madenciliği ile çıkarılmış tuzlu su kullanılan membran hücreli tesislerde tuzlu suyun yeniden derişik hale getirilmesi için enerji tüketimi**

| Enerji kaynağı      | Birim                          | Çoklu etkili buharlaştırma |      |      | Mekanik buharla yeniden sıkıştırma |
|---------------------|--------------------------------|----------------------------|------|------|------------------------------------|
|                     |                                | Etki sayısı                |      |      |                                    |
|                     |                                | 3                          | 4    | 5    |                                    |
| Buhar               | t/buharlaştırılan t su         | 0,38                       | 0,29 | 0,23 | U                                  |
|                     | t/üretilen t Cl <sub>2</sub>   | 1,25                       | 0,93 | 0,75 | U                                  |
| Elektrik            | kWh/buharlaştırılan t su       | U                          | U    | U    | 45                                 |
|                     | kWh/üretilen t Cl <sub>2</sub> | U                          | U    | U    | 146                                |
| Birincil enerji (1) | GJ/üretilen t Cl <sub>2</sub>  | 3,5                        | 2,6  | 2,1  | 1,3                                |

(1) 2,5 GJ/t buhar (10 bar'da ve 90 °C'de kondensat dönüşü ile) düzeyinde bir ekserji, %90'lık bir buhar üretim verimliliği ve %40 güç üretim verimliliği varsayıldığında.

Not: U = uygulanamaz.

Kaynak: [ 37, Euro Chlor 2010 ]

Tek geçişli tuzlu su prosesi çalıştırıldığında, tuzlu suyun yeniden deriştirilmesine ilişkin enerji tüketiminden kaçınılabılır [ 37, Euro Chlor 2010 ]. Ancak, taze tuzlu suyun tamamının elektrolizden önce ısıtılması nedeniyle ilgili enerji tasarrufu azalırken, tuzlu su devridaim tesislerinde sadece tamamlanan miktarda ön ısıtma yapılması gerekir [ 71, BK Çevre Ajansı 2009 ]. Ayrıca, ham madde tüketimini azaltmak için, tek geçişli tuzlu su sistemine sahip tesislerde hücrelerden akış hızı, tuzlu su devridaimli tesislere göre daha düşüktür. Sonuç olarak, hücrelerin kendi sıcaklık sınırları dahilinde çalışması için içeri akan tuzlu suyun sıcaklığının daha düşük olması gerekir. Bu etki, tuzlu su devridaimi olan tesislere kıyasla elektrik tüketiminde yaklaşık %3'lük bir artışa yol açar [ 3, Euro Chlor 2011 ].

### Çapraz ortam etkileri

Tek geçişli tuzlu su prosesinin önemli bir dezavantajı, tuzlu su devridaim sistemine göre yaklaşık iki kat daha fazla tuz kullanmasıdır, çünkü bunun yarısı tükenmiş tuzlu su olarak deşarj edilir. Tek geçişli membran hücreli tesisler için bildirilen tüketim değerleri, tuzlu su devridaim sistemlerine sahip tesisler için üretilen her bir ton klor başına ortalama 1,7 ton tuza kıyasla, üretilen her bir ton klor başına 3,1 ve 3,8 ton tuzdur (Bölüm 3.3.1) [ 57, CAK TÇG 2012 ]. Aynı zamanda üretilen her bir ton klor başına 9-11 ton yüksek konsantrasyonlarda klorür içeren su deşarj edilir.

Artan tuz ve su tüketimine ek olarak, tek geçişli tuzlu su sistemine sahip bir klor-alkali tesisi, tuzlu su devridaim sistemi olan ve atık sudaki kirletici derişimi aynı olan bir tesise kıyasla önemli ölçüde daha yüksek emisyon yükleri (üretilen her bir ton klor başına kirletici kütlesi olarak) gösterir. Genel olarak bu, klorat, bromat, halojenli organik bileşikler ve klorürle (üretilen her bir ton klor için yaklaşık bir ton klorür) ve özellikle cıva hücreli tesislerde cıva ile ilgilidir.

### Uygulanabilirlikle ilgili teknik hususlar

Genel olarak, bu tekniğin uygulanabilirliğine ilişkin herhangi bir teknik kısıtlama yoktur.

### Ekonomi

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

### Uygulamanın itici gücü

Bu tekniğin uygulanması için itici güçler şunları içerir:

- tuzlu suyun yeniden deriştirilmesi için enerji tüketimi ile ilgili maliyetlerin azaltılması;
- tuzlu su devridaimi için gerekli ek ekipmanlarla ilgili maliyetlerin azaltılması.



**Örnek tesisler**

- Póvoa de Santa Iria'da (Portekiz) Solvay, klor kapasitesi 26 kt/yıl;
- Runcorn'da (Birleşik Krallık) Ineos ChlorVinyls, membran hücresi ünitesinin klor kapasitesi 430 kt/yıl.

**Referans literatür**

[ 3, Euro Chlor 2011 ], [ 37, Euro Chlor 2010 ], [ 57, CAK TÇG 2012 ], [ 71, BK Çevre Ajansı 2009 ]

**4.3.2.3.7 Hidrojenin kimyasal reaktif olarak veya yanma için yakıt olarak kullanılması****Açıklama**

Bu teknikler, elektrolizde ortak ürün olarak üretilen hidrojeni salmak yerine kimyasal bir reaktif veya yakıt olarak kullanmayı içerir.

**Teknik açıklama**

Ortak üretilen hidrojenin başlıca kullanımları şunlardır [ 16, Agência Portuguesa do Ambiente 2010 ], [ 30, Euro Chlor 2010 ], [ 114, Delfrate ve Schmitt 2010 ]:

- buhar ve/veya elektrik üretmek veya bir fırını ısıtmak için yakma;
- şunlar gibi kimyasal reaksiyonlar:
  - amonyak üretimi;
  - hidrojen peroksit üretimi;
  - hidroklorik asit üretimi;
  - metanol üretimi;
  - organik bileşiklerin indirgenmesi;
  - petrolün hidrodesülfürizasyonu;
  - yağların ve greslerin hidrojenasyonu;
  - poliolefin üretiminde zincir sonlandırma;
- yakıt hücrelerinde elektrik (ve ısı) üretimi.

Brücl'deki (Avusturya) Donau Chemie tesisinde hidrojen, > 2000 °C'deki bir klor-hidrojen brülöründe hidroklorik asit üretiminde klor emisyonlarını önlemek ve ardından mineralleri giderilmiş suya soğutulmasını sağlamak için stokiyometrik fazlalıkta kullanılır. Artık hidrojen, kostik soda ile daha fazla yıkanır ve daha sonra buhar üretmek için kullanılır. Yıkama çözeltisi, hipoklorit üretim birimine geri döndürülür [ 314, Klima:aktiv 2008 ].

**Elde edilen çevresel faydalar**

Bu tekniklerin çevresel faydaları şunları içerir:

- enerji tüketiminin azaltılması;
- ham madde tüketiminin azaltılması (eğer hidrojenin başka tekniklerle üretilmesi gerekiyorsa);
- hidrojen emisyonlarının azaltılması (hidrojen potansiyel olarak dolaylı bir sera gazı görevi görebilir [ 335, IPCC 2007 ]).

**Çevresel performans ve işletme verileri**

Üretilen toplam hidrojenin bir oranı olarak salınan hidrojenin mevcut seviyeleri Bölüm 3.4.6'da sunulmuştur. AB-27 ve EFTA ülkelerindeki klor-alkali tesislerinde üretilen hidrojenin ortalama olarak yaklaşık %10'u atmosfere salınmaktadır. Bu, ortak ürün olarak üretilen hidrojenin %90'ının reaktif veya yakıt olarak kullanımına karşılık gelir [ 8, Euro Chlor 2011 ].

Brücl'deki (Avusturya) Donau Chemie tesisinde, hidroklorik asit üretiminden kaynaklanan fazla hidrojen, yakıt olarak kullanılmak üzere arıtılır ve yaklaşık 500 t/yıl akaryakıt tasarrufu sağlar [ 314, Klima:aktiv 2008 ].



### Çapraz ortam etkileri

Kullanılan hidrojenin oranını artırmak için ek ekipmanlar gerekiyorsa bazı ham maddeler ve enerji tüketilir.

### Uygulanabilirlikle ilgili teknik hususlar

Kullanılan hidrojen miktarındaki artış, yeni ekipmanların kurulmasını veya mevcut ekipmanların genişletilmesini gerektirebilir. Yanan hidrojen yüksek sıcaklıklara yol açtığı için mevcut ekipmanın uyarlanması gerekebilir [ 312, Euro Chlor and Spolchemie 2012 ].

Ortak ürün olarak üretilen hidrojen miktarı, genellikle zamanla değişen klor üretim hızına bağlıdır (örneğin yük atma, bkz. Bölüm 4.3.2.3.1). Ortak ürün olarak üretilen hidrojenin herhangi bir kullanımının bu dalgalanmalarla uyumlu olması gerekir [ 312, Euro Chlor ve Spolchemie 2012 ].

Çalıştırma ve durdurma işlemleri sırasında, üretilen hidrojen genellikle kullanım amacı için gerekli saflığa sahip değildir. Bunun nedeni, tesisin durdurulması sırasında patlayıcı gaz karışımlarının oluşmasını önlemek için hidrojen şebekesinin ilgili bölümlerinin azot ile yıkanmasıdır (Bölüm 3.4.7.1) [ 118, Solvay 2011 ], [ 333, Euro Chlor 2012 ].

### Ekonomi

Buhar veya kimyasalların üretimi, ilgili talebin varlığına bağlıdır. Membran hücreli tesisler, üretilen kostığı ağırlıkça %50'lik ticari konsantrasyona getirmek için genellikle buhar tüketse de, bazılarının üretim birimine yakın, hücrelerden gelen ağırlıkça %33 kostığı doğrudan kullanan yeterli sayıda müşterisi vardır [ 312, Euro Chlor ve Spolchemie 2012 ].

Daha sonra gaz türbinlerinde elektrik üretmek için kullanılabilecek buhar üretmek amacıyla ortak ürün olarak üretilen hidrojenin yakılması, kazanlar ve türbinler için önemli yatırımlar gerektirir [ 312, Euro Chlor ve Spolchemie 2012 ].

Geçmişte, birkaç şirket ortak ürün olarak üretilen hidrojeni şişeleyip pazarlamış ancak çoğu bu faaliyeti kademeli olarak uzmanlaşmış şirketlere satmıştır. Gerekli yatırıma (örneğin hidrojenin tamamlayıcı kurutulması ve saflaştırılması, kompresörler, dolum istasyonu, şişeler) ve işletme maliyetlerine ek olarak, ilgili ön ve arka ofisleri olan bir ticari ağ, kalite kontrol prosedürleri, siparişlerin ve teslimatların yönetimi, muhasebe süreçlerin de oluşturulması gerekmektedir. Bu, endüstriyel gaz şirketlerinin gösterdiği faaliyetlerle karşılaştırıldığında, sınırlı miktarda ürüne sahip 'temel olmayan' bir iş için genel olarak cazip değildir [ 312, Euro Chlor and Spolchemie 2012 ].

Brückl'deki (Avusturya) Donau Chemie tesisinde, hidroklorik asit üretiminden kaynaklanan fazla hidrojenin yakıt olarak kullanılması için kurulan arıtma tesisinin geri ödeme süresi bir yıldan azdı [ 314, Klima:aktiv 2008 ].

### Uygulamanın itici gücü

Bu tekniklerin uygulanması için itici güçler şunları içerir:

- enerji tüketimi ile ilgili maliyetlerin azaltılması;
- ekipmanlarla ilgili maliyetlerin azaltılması.

### Örnek tesisler

AB-27 ve EFTA ülkelerindeki tüm klor-alkali tesisleri, hidrojeni kimyasal reaktif veya yakıt olarak çeşitli derecelerde kullanır. Örnek tesisler arasında şunlar yer almaktadır:

- Brückl'de (Avusturya) Donau Chemie, klor kapasitesi 70 kt/yıl.

**Referans literatür**

[ 8, Euro Chlor 2011 ], [ 16, Agência Portuguesa do Ambiente 2010 ], [ 30, Euro Chlor 2010 ], [ 114, Delfrate ve Schmitt 2010 ], [ 312, Euro Chlor ve Spolchemie 2012 ], [ 314, Klima:aktiv 2008 ], [ 333, Euro Chlor 2012 ], [ 335, IPCC 2007 ]

**4.3.3 Emisyon izleme teknikleri****4.3.3.1 Genel bakış**

Genel izleme konuları, İzlemenin Genel İlkeleri hakkındaki referans belgede açıklanmıştır [ 70, COM 2003 ]. Bu bölümde, klor-alkali imalat endüstrisi ile ilgili emisyonların izlenmesine ilişkin spesifik konular ele alınmaktadır. Buna izleme sıklığı ve mevcut analitik yöntemler de dahildir. Bazı analitik yöntemler, sektördeki kullanımları bazı özelliklere sahip olduğundan ya da farklı sonuçlara yol açabilecek farklı yöntemlerin kullanılmasından dolayı ayrıntılı olarak açıklanmıştır. Emisyonlarla bağlantılı olmayan proses parametrelerinin izlenmesi bu bölümde ele alınmamaktadır.

**4.3.3.2 Tüm izleme tekniklerinin ortak hususları**

Aşağıdaki bölümlerde tekrarlardan kaçınmak için, tüm izleme teknikleri için ortak hususlar burada açıklanmaktadır.

**Elde edilen çevresel faydalar**

İzlemenin çevresel faydası, kirlilik önleme ve kontrol sistemleri de dahil olmak üzere tesisin düzgün bir şekilde çalışmasının sürdürülmesine yardımcı olarak çevresel performansın iyileştirilmesidir. İzleme, düzeltici faaliyetler için bir ön koşuldur.

**Çapraz ortam etkileri**

İzleme için bazı ekipmanlar, yardımcı malzemeler ve enerjiye ihtiyaç duyulur.

**Uygulanabilirlikle ilgili teknik hususlar**

Genel olarak, izleme tekniklerinin uygulanabilirliği konusunda herhangi bir teknik kısıtlama yoktur.

**Uygulamanın itici gücü**

Bu tekniğin uygulanması için itici güçler şunları içerir:

- çevre mevzuatı;
- proses kontrolü.

**4.3.3.3 İzleme teknikleri ve sıklıkları****Açıklama**

AB-27 ve EFTA ülkelerindeki klor-alkali tesislerinde kullanılan izleme teknikleri ve sıklıkları önemli ölçüde farklılık göstermektedir. İzleme sıklığı genellikle hem bir emisyon sınır değerini aşma olasılığının hem de bunun sonucunda ortaya çıkacak sonuçların hesaba katıldığı riske dayalı bir yaklaşım kullanılarak belirlenir [ 70, COM 2003 ].

**Teknik açıklama**

Tablo 4.21’de, izleme teknikleri ve sıklıklarına genel bir bakış sunulmaktadır.

**Tablo 4.21: Diyafram ve membran hücreli tesisler ile ilgili kirleticiler için izleme teknikleri ve sıklıkları**

| Alıcı Ortam | Madde(ler)                                  | Numune alma noktası                            | Bildirilen izleme sıklığı <sup>(1)</sup> | İzleme yöntemi                                               | Standart/Analitik yöntem                                                            |
|-------------|---------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Hava        | Klor                                        | Klor soğurma ünitesi çıkışı                    | S, A2, 3A, 6A, Y, 3Y                     | Bkz. Bölüm 4.3.3.4                                           |                                                                                     |
|             | Klor dioksit                                |                                                | ROÖ                                      | Bkz. Bölüm 4.3.3.4                                           |                                                                                     |
| Su          | Bromat                                      | Tuzlu su tahliyesi                             | A2, A, 6A <sup>(2)</sup>                 | İyon kromatografisi                                          | EN ISO 15061[ 285, CEN 2001 ]                                                       |
|             | Klorat                                      | Emisyonun tesisi terk ettiği yer               | G, H, A2, A                              | Titrasyon                                                    | [ 169, Ijspeerd ve diğ. 1977 ]                                                      |
|             |                                             |                                                |                                          | İyon kromatografisi                                          | EN ISO 10304-4[ 156, CEN 1999 ], [ 170, Desai ve diğ. 1999 ], [ 171, Metrohm 2011 ] |
|             | Klorür                                      | Tuzlu su tahliyesi                             | G, H, A2, A                              | İyon kromatografisi                                          | EN ISO 10304-1 [ 172, CEN 2009 ]                                                    |
|             |                                             |                                                |                                          | Akış analizi                                                 | EN ISO 15682[ 173, CEN 2001 ]                                                       |
|             |                                             |                                                |                                          | Gümüş nitrat titrasyonu (Mohr yöntemi)                       | ISO 9297[ 174, ISO 1989 ]                                                           |
|             | Serbest klor                                | Kaynağa yakın/Emisyonun tesisi terk ettiği yer | S, G, H, A                               | Bkz. Bölüm 4.3.3.5                                           |                                                                                     |
|             | Halojenli organik bileşikler                | Tuzlu su tahliyesi                             | G, H, A, 6A <sup>(2)</sup>               | Bkz. Bölüm 4.3.3.6                                           |                                                                                     |
|             | Sülfat                                      | Tuzlu su tahliyesi                             | G, H, A2, A                              | İyon kromatografisi                                          | EN ISO 10304-1 [ 172, CEN 2009 ]                                                    |
|             |                                             |                                                |                                          | Sürekli akış analizi                                         | ISO 22743[ 176, ISO 2006 ]                                                          |
|             | İlgili ağır metaller (örneğin nikel, bakır) | Tuzlu su tahliyesi                             | H, A2, A, 3A, 6A <sup>(2)</sup>          | Endüktif olarak eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometrisi | EN ISO 11885[ 339, CEN 2007 ]                                                       |
|             |                                             |                                                |                                          | Endüktif olarak eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi         | EN ISO 17294-2[ 340, CEN 2003 ]                                                     |

(1) [ 57, CAK TÇG 2012 ]'den alınan bilgiler. Ayrıca Bölüm 3'e bakın.

(2) 10'dan az tesisten alınan veriler.

Not: 3Y = üç yılda bir; S = sürekli; G = günlük; A = aylık; BV = bilgi verilmedi; ROÖ = rutin olarak ölçülmez; 3A = üç ayda bir; 6A = altı ayda bir; A2 = ayda iki kez; H = haftalık, Y = yıllık. Koyu yazılmış harfler, en sık kullanılan ölçüm sıklıklarını gösterir.

### Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

### Ekonomi

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

### Örnek tesisler

Tablo 4.21'de listelenen parametrelerin çoğu, AB-27 ve EFTA ülkelerindeki diyafram ve membran hücreli tesisler tarafından sıklıkla ölçülmektedir. Havadaki klor dioksit ve sudaki bromat ve halojenli organik bileşikler daha az sıklıkla ölçülür.

### Referans literatür

[ 57, CAK TÇG 2012 ], [ 70, COM 2003 ], [ 156, CEN 1999 ], [ 169, Ijspeerd ve diğ. 1977 ], [ 170, Desai ve diğ. 1999 ], [ 171, Metrohm 2011 ], [ 172, CEN 2009 ], [ 173, CEN 2001 ], [ 174, ISO 1989 ], [ 176, ISO 2006 ], [ 285, CEN 2001 ], [ 339, CEN 2007 ], [ 340, CEN 2003 ]

#### 4.3.3.4 Havadaki klor ve klor dioksitin izlenmesi

Tüm izleme teknikleriyle ilgili genel konular Bölüm 4.3.3.2'de açıklanmıştır.

#### Açıklama

Havadaki klor için genel olarak iki kategoride izleme tekniği kullanılır. İlki, klorun bir sıvı içinde soğurulmasına ve ardından ıslak kimyasal analize dayanırken, ikincisi elektrokimyasal hücrelerle gaz fazında doğrudan ölçümlere dayanır. Klor dioksit gibi diğer oksitleyici türler, kullanılan analitik yöntemle bağlı olarak sıklıkla ölçüm sonuçlarına dahil edilir [ 67, Euro Chlor 2010 ].

#### Teknik açıklama

Gaz halindeki klorun sulu bir çözelti içinde soğurulması sıklıkla bir sülfamik asit çözeltisi ( $\text{H}_3\text{NSO}_3$ ) kullanılarak gerçekleştirilir ve bu da kararlı kloraminlerin oluşumuna yol açar. Kloraminlerin seviyesi daha sonra *N,N*-dietil-1,4-fenilendiamin (DPD) kullanılan yöntemler gibi toplam klor miktarını belirleyen yöntemlerle belirlenir (Bölüm 4.3.3.5). Kloraminler ayrıca hafif asidik çözeltide iyodür ile reaksiyona girerek fotometrik olarak ölçülebilen tri-iyodür oluşumuna neden olabilir. Bu iki yöntem, 15 l'lik hava numunesinde 0,30–7,0 mg/m<sup>3</sup> (0,1–2,3 ppmv) düzeyindeki klor konsantrasyonlarına uygulanabilir. Brom ve iyot gibi diğer oksitleyici türler de ölçüme dahil edilir [ 67, Euro Chlor 2010 ].

Alternatif olarak, kloraminler, iyodür ve klorür oluşturmak üzere iyodür ile reaksiyona girer ve ardından klorür seçici bir elektrot kullanılarak klorürün miktarı tayin edilir. Bu yöntemle miktar tayin sınırı, 0,56–2 ppmv aralığında  $\pm$  % 5'lik bir toplam ölçüm belirsizliği ile 15 l'lik numuneler kullanıldığında 0,14 ppmv'dir. Diğer oksitleyici türler ölçüme engel olur [ 181, USDOL-OSHA 1991 ]. Klor ve klor dioksit, bir potasyum iyodür çözeltisi içinde soğurma ve ardından tiyosülfat (iyodometri) kullanılarak titrasyonla eş zamanlı olarak belirlenebilir [ 182, USDOL-OSHA 2011 ]. Klor dioksit tek başına zayıf bir bazik potasyum iyodür çözeltisi içinde soğurma yapılarak ölçülebilen. Bu koşullar altında, iyon kromatografisiyle miktarı ölçülebilen klorit ( $\text{ClO}_2^-$ ) oluşur (klorit, iyodürü sadece asidik çözeltelerde oksitler). Bu yöntemin miktar tayin sınırı, 58-202 ppbv aralığında  $\pm$  %20 toplam ölçüm belirsizliğiyle, 120 l'lik numuneler kullanıldığında 1 ppbv ve 7,5 l'lik numuneler

18 ppbv'dir [ 183, USDOL-OSHA 1991 ].

Klorun ölçülmesi için başka bir olasılık, metiloranj içeren bir çözelti içine soğurulmasıdır. Metiloranj ağarması fotometri ile ölçülür. Metiloranj yöntemi, 4,5 mg/m<sup>3</sup>'te  $\pm$  %10 genel ölçüm belirsizliğiyle 0,06-5 mg/m<sup>3</sup> konsantrasyon aralığında kullanılabilir [ 179, VDI 1979 ]. Alternatif olarak soğurma işlemi bir potasyum bromür çözeltisi içinde gerçekleştirilir. Elde edilen brom, iyodometri ile ölçülür. Bromür-iyodür yöntemi, 0,7–250 mg/m<sup>3</sup> konsantrasyon aralığında kullanılabilir [ 180, VDI 1980 ].

Kloru ölçmek için başka bir seçenek de numuneyi bir filtreden geçirmek ve sülfürik asidi seyrelterek bir sodyum hidroksit çözeltisi elde etmektir. Sodyum tiyosülfat daha sonra ikinci çözeltiye eklenir ve elde edilen klorür iyon kromatografisiyle ölçülür. Analitik tespit sınırı yaklaşık 0,1 ppm'dir ve 0,3 mg/m<sup>3</sup>'e eş değerdir [ 337, US EPA 1988 ]. Bu

yöntem Flandre’de (Belçika) 0,5–15 mg/m<sup>3</sup>’lük doğrulanmış bir klor konsantrasyonu aralığında kullanılmaktadır [ 151, VITO 2010 ].

Havadaki klorun doğrudan izlenmesi için saha cihazları ve portatif cihazları genellikle tüm halojenleri ölçen elektrokimyasal hücrelere dayanır. Bazı cihazlarda ortam havasını sensöre getirmek için bir pompa bulunurken, diğerleri az bir hava hareket hızı gereksinimi olmadan doğrudan havaya maruz bırakılır (esas olarak saha analizörleri ve kişisel monitörler için). Elektrokimyasal hücreler, < 1 ila 100 mg/m<sup>3</sup> düzeyindeki klor konsantrasyonlarını ölçebilir. Tespit sınırı genellikle yaklaşık olarak 0,3 mg/m<sup>3</sup>’tür ve yaklaşık  $\pm$  %5’lik bir ölçüm belirsizliği ve yaklaşık 10 saniyelik bir yanıt süresi vardır. Sensörün doyumlaşması durumunda, tam hassasiyeti geri kazanmak için biraz zamana ihtiyaç vardır. Brom ve klor dioksit gibi diğer oksitleyici türler ölçüme dahil edilebilir [ 67, Euro Chlor 2010 ]. Elektrokimyasal hücreler, ölçüm noktasındaki klor konsantrasyonlarının eşik değerlerini aşmamasını sağlamak için genellikle detektör olarak kullanılır.

Gaz algılama tüpleri, klor ve klor dioksiti ölçmek için başka bir seçenektir. Belirli bir miktardaki gaz, katı bir taşıyıcı malzeme üzerinde bir madde içeren bir tüp içinden emilir. Madde rengini değiştirerek reaksiyona girer ve klor derişimi tüp üzerindeki renk skalasından okunur. Tespit sınırları tipik olarak 0,6 mg/m<sup>3</sup> civarındadır [ 154, Dräger 2009 ].

UV spektrofotometrisi, kütle spektrometrisi, iyon hareketlilik spektrometrisi ve kağıt bant bazlı fotometreler gibi diğer teknikler gelecekte gündeme gelebilir [ 67, Euro Chlor 2010 ].

Yukarıda açıklanan analitik tekniklerin kalibrasyonu genellikle moleküler klora (oksitlenme sayısı 0) dayanır. Klor dioksitin sadece bir klor atomu içermesi ve oksitlenme sayısının +IV olması nedeniyle tepki faktörleri farklıdır. Analitik ölçüm sırasında hem klor hem de klor dioksit klorüre dönüştürülürse, 1 mol ClO<sub>2</sub>, 1 mol Cl<sub>2</sub>’den  $5 / 2 = 2,5$  kat daha fazla sinyal verir. Başka bir deyişle, 1 ppmv ClO<sub>2</sub>, 2,5 ppmv Cl<sub>2</sub>’lik bir ölçüm sonucuna yol açar. Dolayısıyla molekül ağırlıkları hesaba katıldığında, 1 mg/m<sup>3</sup> ClO<sub>2</sub> ( $2,5 - 70,90 / 67,45 =$ ) 2,6 mg/m<sup>3</sup> Cl<sub>2</sub>’lik bir ölçüm sonucuna yol açar [ 68, AkzoNobel 2007 ], [ 185, InfoMil 2011 ].

### Çevresel performans ve işletme verileri

Farklı yöntemlerin performans verileri, önceki paragraflardaki açıklamalarına dahil edilmiştir.

### Ekonomi

Gaz algılama tüplerinin kullanımı kolaydır ve ara sıra izleme yapılırsa kullanımları daha az maliyetlidir [ 154, Dräger 2009 ].

### Örnek tesisler

Tüm klor-alkali tesislerinde hem kanalize hem de yaygın emisyonlar dahil olmak üzere klor konsantrasyonları sıklıkla izlenir. Kesin ölçümler yerine, genellikle eşik alarm değerlerine sahip klor detektörleri kullanılır (gösterge izleme).

### Referans literatür

[ 67, Euro Chlor 2010 ], [ 68, AkzoNobel 2007 ], [ 151, VITO 2010 ], [ 154, Dräger 2009 ], [ 179, VDI 1979 ], [ 180, VDI 1980 ], [ 181, USDOL-OSHA 1991 ], [ 182, USDOL-OSHA 2011 ], [ 183, USDOL-OSHA 1991 ], [ 185, InfoMil 2011 ], [ 337, US EPA 1988 ]

### 4.3.3.5 Sudaki serbest klorun izlenmesi

Tüm izleme teknikleriyle ilgili genel konular Bölüm 4.3.3.2'de açıklanmıştır.

#### Açıklama

Atık sularındaki klor genellikle serbest veya toplam klor olarak ölçülür. Kullanılan analitik yöntem, analitik sonuca hangi diğer oksitleyici türlerin dahil edildiğini belirler.

#### Teknik açıklama

EN ISO 7393–1, –2 ve –3'e göre serbest klor, hipoklorit, hipokloröz asit ve çözünmüş elementer klor içerirken, toplam klor ayrıca organik ve inorganik kloraminler içerir. Ayrıca, hipobromit, hipobromik asit ve çözünmüş element halindeki brom gibi diğer oksitleyici türler serbest klora dahil edilirken bromaminler sadece toplam klora dahil edilir [162, CEN 2000], [163, CEN 2000], [164, CEN 2000].

EN ISO 7393-1'e göre serbest klor tayini, daha sonra kırmızı renk kaybolana kadar amonyum demir(II) sülfat (Mohr tuzu) ile titre edilen kırmızı bir madde oluşturmak üzere *N,N*-dietil-1,4-fenilendiamin (DPD) ile reaksiyona dayanır. Toplam klor, fazla miktarda potasyum iyodür eklenerek belirlenebilir [162, CEN 2000]. EN ISO 7393–2, aynı kimyasal reaksiyonlara dayanmaktadır ancak ortaya çıkan kırmızı maddenin miktarı, spektrometri veya kalıcı renk standartlarıyla karşılaştırma yoluyla tayin edilir. Yöntemin rutin kontrol amaçları için kullanılması amaçlanır [163, CEN 2000]. EN ISO 7393-3'te, bilinen fazla bir tiyosülfat ile anında indirgenen iyot oluşturmak için potasyum iyodür ile reaksiyon gerçekleştirilerek toplam klorun belirlenmesine ilişkin bir yöntem açıklanmaktadır. Reaksiyona girmemiş tiyosülfat potasyum iyodat ile titre edilir [164, CEN 2000].

Serbest klor emisyonlarını izlemenin başka bir yolu, örneğin DIN 38404–C 6 [272, DIN 1984] veya OENORM M 6618 [273, ASI 2005] kullanarak indirgeme potansiyelini ölçmektir (gösterge izleme). İndirgeme potansiyeli ile artık serbest klor derişimi arasındaki ilişki, büyük ölçüde atık su matrisine bağlıdır, ancak ampirik olarak da belirlenebilir [118, Solvay 2011].

ISO 5667-3'e göre klor ölçümünden önceki maksimum saklama süresi beş dakikadır [150, ISO 2003].

#### Çevresel performans ve işletme verileri

EN ISO 7393–1 ve –2'ye göre DPD yöntemi 0,03–5 mg/l klor konsantrasyon aralıklarına uygulanabilirken, EN ISO 7393–3'e göre iyodometrik yöntem daha az hassastır ve 0,7–15 mg/l tipik klor derişim aralıklarında uygulanabilir [162, CEN 2000], [163, CEN 2000], [164, CEN 2000]. DPD kullanımı kapsamlı bir şekilde test edilmiştir. Özellikle, mono- ve dikloramin ve azot triklorür ölçümü imkanının yanı sıra, serbest ve toplam klorun net tayinlerini sağlama imkanının önemli olduğu düşünülmektedir [165, EA UK 2008].

#### Ekonomi

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

#### Örnek tesisler

Almanya'da, membran hücreli tesislerde serbest klorun düzenleyici ölçümleri EN ISO 7393–1'e göre yapılır [161, Almanya 2004]. Avusturya'da, serbest klor tayini için EN ISO 7393–1 ve –2 kullanılmaktadır [160, Avusturya 1996].

#### Referans literatür

[70, COM 2003], [150, ISO 2003], [160, Avusturya 1996], [161, Almanya 2004], [162, CEN 2000], [163, CEN 2000], [164, CEN 2000], [165, EA UK 2008], [272, DIN 1984], [273, ASI 2005]

#### 4.3.3.6 Sudaki halojenli organik bileşiklerin izlenmesi

Tüm izleme teknikleriyle ilgili genel konular Bölüm 4.3.3.2'de açıklanmıştır.

##### Açıklama

Atık sularındaki halojenli organik bileşikler genellikle AOX (yüzeye tutunabilir organik olarak bağlı halojenler) ve EOX (çıkarılabilir organik olarak bağlı halojenler) olarak ölçülür. Bu parametreler, İzlemenin Genel İlkeleri hakkındaki referans belgede açıklandığı gibi nicel vekil parametrelerdir [ 70, COM 2003 ].

##### Teknik açıklama

AOX'i ölçmek için en yaygın olarak kullanılan yöntem EN ISO 9562 standardıdır. Bu yöntem, halojenli organik bileşiklerin, daha sonra saf oksijende yıkanıp yakılan aktif karbon üzerinde yüzeye tutunmasına dayanır. Bu şekilde oluşan hidrojen klorür, hidrojen bromür ve hidrojen iyodür bir çözelti içine soğurulur ve arjantometriyle (örneğin mikrokulometri kullanılarak) miktar tayini yapılır. Yöntem, AOX konsantrasyonları 10 µg/l'den yüksek ve klorür konsantrasyonları 1 g/l'den düşük olan test numunelerine uygulanabilir [ 157, CEN 2004 ]. Klor-alkali tesislerinden gelen atık suyun analizi için bu yöntemin kullanımına, genellikle yüksek klorür konsantrasyonları engel olur (Tablo 3.15). Standart, numunenin seyreltilmesine izin verir, ancak sonuçta ortaya çıkan AOX konsantrasyonları, standardın uygulama sınırlarından daha düşük olabilir.

Alternatif bir yöntem, EOX'i ölçmektir. Bu yöntem, halojenli organik bileşiklerin daha sonra bir oksihidrojen alevinde yakılan heksan gibi polar olmayan bir çözücü ile sıvı-sıvı ekstraksiyonuna dayanır. Bu şekilde oluşan hidrojen klorür, hidrojen bromür ve hidrojen iyodür bir çözelti içinde soğurulur ve miktarları arjantometri (örneğin mikrokulometri kullanılarak), fotometri veya iyon seçici elektrotlar kullanılarak tayin edilir. EOX yöntemi Avrupa veya uluslararası düzeyde standartlaştırılmamıştır, ancak AB Üye Devletlerinde DIN 38409-H 4 [ 158, DIN 1984 ] ve OENORM M 6614 [ 159, ASI 2001 ] gibi bazı ulusal standartlar mevcuttur.

Diğer bir alternatif, EN ISO 9562 standardının bilgilendirici Ek A'sında açıklanan değiştirilmiş bir AOX yönteminin kullanılmasıdır. Bu yöntemde, halojenli organik bileşikler ilk önce bir stiren-divinilbenzen kopolimeri ile katı faz ekstraksiyonu kullanılarak inorganik halojenürlerden ayrılır. Elde edilen ekstrakt daha sonra geleneksel AOX yöntemine göre analiz edilir. Değiştirilmiş AOX yöntemi, 100 g/l'ye kadar klorür konsantrasyonlarını tolere eder [ 157, CEN 2004 ].

##### Çevresel performans ve işletme verileri

2011 yılında, bir membran hücresi tesisinden gelen atık sudaki halojenli organik bileşikler için yukarıda bahsedilen üç izleme yönteminin bir karşılaştırması yapılmıştır (Tablo 4.22).

**Tablo 4.22: Üç farklı izleme yöntemi kullanan membran hücreli bir tesisin atık sularındaki halojenli organik bileşiklerin konsantrasyonları**

| Parametre                   | Standart                            | Birim | Numune alma tarihi |            |            |
|-----------------------------|-------------------------------------|-------|--------------------|------------|------------|
|                             |                                     |       | 21/01/2011         | 22/01/2011 | 23/01/2011 |
| Klorür                      | BV                                  | g/l   | 20                 | 19,8       | 27,9       |
| AOX                         | EN ISO 9562<br>(seyreltmeden sonra) | mg/l  | 0,84               | 4,15       | 10,1       |
| EOX                         | BV                                  | mg/l  | 0,026              | 0,020      | 0,14       |
| AOX                         | EN ISO 9562 Ek A                    | mg/l  | 0,28               | 0,29       | 0,40       |
| Not: BV = bilgi verilmedi.  |                                     |       |                    |            |            |
| Kaynak: [ 155, WRUSS 2012 ] |                                     |       |                    |            |            |



Tablodan görülebileceği gibi, geleneksel AOX yöntemi, halojenli organik bileşiklerin konsantrasyonlarında üç günlük bir süre boyunca büyük değişikliklere (10 kattan fazla) neden olurken, bu değişiklikler EOX veya değiştirilmiş AOX yöntemi kullanıldığında çok daha küçüktür. Bu büyük değişiklikler, klor-alkali tesislerinden atık su deşarjları için olağan dışıdır ve muhtemelen numunelerin yüksek klorür konsantrasyonlarından kaynaklanmaktadır. Numuneler analizden önce seyreltilmiş olsa bile klorür ölçümleri etkilemiş gibi görünmektedir.

EOX ölçümleri, modifiye edilmiş AOX yöntemine göre daha düşük konsantrasyonlarda halojenli organik bileşiklere yol açmıştır, çünkü büyük olasılıkla sulu fazdan yalnızca polar olmayan bileşikler ekstrakt edilmiştir.

### Ekonomi

EN ISO 9562 Ek A'ya göre değiştirilmiş AOX yönteminin maliyetleri, geleneksel AOX yönteminden yaklaşık üç kat daha yüksektir [ 160, Szolderits 2012 ].

### Örnek tesisler

Almanya'da klor-alkali tesislerinde halojenli organik bileşiklerin düzenleyici ölçümleri, klorür konsantrasyonları 5 g/l'nin altında olduğunda EN ISO 9562'ye göre AOX yöntemi ve klorür konsantrasyonları 5 g/l'nin üzerinde olduğunda EN ISO 9562'deki bilgilendirici Ek A'ya göre değiştirilmiş AOX yöntemi kullanılarak gerçekleştirilir [ 161, Almanya 2004 ]. Avusturya'da, 2012'den beri klor-alkali tesislerinin atık suları için EN ISO 9562 Ek A'ya göre değiştirilmiş AOX yöntemi kullanılmaktadır [ 160, Szolderits 2012 ].

### Referans literatür

[ 70, COM 2003 ], [ 155, WRUSS 2012 ], [ 157, CEN 2004 ], [ 158, DIN 1984 ], [ 159, ASI 2001 ], [ 160, Szolderits 2012 ], [ 161, Almanya 2004 ]

## 4.3.4 Kaza ve olayların çevresel sonuçlarını önleme veya sınırlandırma teknikleri

### Açıklama

Bu bölümde açıklanan teknikler, kazalardan ve olaylardan dolayı havaya ve suya salınan klor emisyonlarını önlemeyi veya azaltmayı amaçlar.

### Teknik açıklama

Klor, solunması halinde zehirli ve sudaki yaşam için çok zehirli olarak sınıflandırılır [ 76, Yönetmelik EC/1272/2008 2008 ]. Klorun 10 t veya daha fazla miktarda bulunduğu klor-alkali tesisleri, Seveso II ve Seveso III Direktiflerinin kapsamına girer. Seveso II Direktifi, 1 Haziran 2015 tarihinden itibaren geçerli olmak üzere yürürlükten kaldırılmıştır. Direktifte, işletmecinin tehlikeli maddeler içeren büyük kazaları önlemek ve bunların insan sağlığı ve çevre üzerindeki sonuçlarını sınırlamak için gerekli tüm önlemleri alması öngörülmektedir. Özellikle, büyük kazaların önlenmesine yönelik bir politika tasarlanmalı ve uygulanmalıdır. 25 t'ye eşit veya daha fazla miktarlarda klor varsa, Direktifte ayrıca işletmecinin bir güvenlik raporu ve dahili acil durum planı hazırlaması öngörülmektedir [ 280, Seveso II Direktifi (96/82/EC) 1996 ], [ 338, Direktif 2012/18/EU 2012 ]. AB-27 ve EFTA ülkelerindeki klor alkali tesislerinin büyük bir çoğunluğu Seveso Direktiflerinin kapsamına girse de, bazı küçük tesisler kapsam dahilinde değildir.

Tehlike ve risk değerlendirme çalışmalarında, insan sağlığı ve çevreye yönelik riskleri mümkün olduğunca azaltmak için klor-alkali tesis ve ekipmanlarının tasarımı ile işletme ve bakım rutinleri detaylı olarak incelenir. Dikkate alınması gereken en önemli madde klordur. Düzeltici teknikler ve acil durum teknikleri de önemli olmakla birlikte, önleyici teknikler en önemlisidir. Burada donanımın yanı sıra tesisin tasarım prensipleri, planlı bakım ve muayeneler, ünitenin çalıştırılmasına yönelik prosedürler ve kontrol sistemleri de kapsam dahilindedir. Ürünlerin depolanması ve yüklenmesi de dahil olmak üzere bir



klor-alkali tesisinin işletilmesine ilişkin riskleri azaltmak için uygulanabilecek potansiyel tekniklere genel bir bakış aşağıda sunulmaktadır. Gerekli teknikler yerel duruma bağlı olacaktır.

### Genel teknikler

Kazalardan ve olaylardan kaynaklanan klor emisyonlarını önlemeye veya azaltmaya yönelik genel teknikler, bir güvenlik yönetim sisteminin uygun tasarımı ve uygulanmasıyla ilgilidir. Böyle bir sistemin ilkeleri, EFS MET-Ref [ 323, EC 2006 ] ve Seveso Direktiflerinin Ek III'ünde açıklanmıştır [ 280, Seveso II Direktifi (96/82/EC) 1996 ] [ 338, Direktif 2012/18/EU 2012 ].

### Klor-alkali tesisinde (tüm alanlar)

- i. Klor-alkali tesisinde, kazalardan ve olaylardan kaynaklanan klor emisyonlarını önleme veya azaltma teknikleri şunları içerir: Klorun durumuna (ıslak veya kuru, gaz veya sıvı, basınç, sıcaklık) bağlı olarak doğru yapı malzemelerinin seçilmesi; örneğin kuru gaz veya sıvı klor için karbon çeliği, ıslak klor için titanyum veya plastik [ 56, Euro Chlor 2008 ], [ 326, Euro Chlor 2009 ];
- ii. ekipmanların düzenli muayeneleri;
- iii. otomatik proses kontrol sistemleri;
- iv. klor içeren ekipmanların yakınında ve saha sınırlarında eşik alarm değerleriyle klorun sürekli tespiti; klor tespit sistemi periyodik olarak denetlenir ve bir acil durum güç kaynağına bağlanır [ 325, InfoMil 2012 ];
- v. patlayıcı karışımlara yol açabilecek maddelerin izlenmesi ve kontrolü;
- vi. hücre odasından ve her sıvılaştırma adımından sonra gaz halindeki klorda hidrojenin sürekli izlenmesi [ 56, Euro Chlor 2008 ];
- vii. klorun sıvılaştırılma oranını sınırlayarak, kuru seyreltme havası (veya azot) ekleyerek veya hidrojeni hidroklorik asitle reaksiyona sokarak gaz halindeki klorda bulunan hidrojen konsantrasyonunun hacimce %4'ün altında tutulması [ 3, Euro Chlor 2011 ], [ 56, Euro Chlor 2008 ];
- viii. sıvı klorda azot triklorürün periyodik olarak izlenmesi [ 56, Euro Chlor 2008 ];
- ix. Bölüm 4.3.5.3'te açıklanan teknikleri kullanarak sıvı klor içindeki azot triklorür konsantrasyonunun 20 mg/kg altında tutulması [ 35, Euro Chlor 2012 ], [ 56, Euro Chlor 2008 ];
- x. klor hidratlarının oluşumunu önlemek için ıslak klor sıcaklıklarının 15 °C'nin üzerinde tutulması [ 54, Euro Chlor 2010 ];
- xi. kompresör daha yüksek sıcaklıklara uygun özel bir malzeme kullanılarak üretilmediği sürece, klor-demir yangınlarını önlemek için sıkıştırma sırasında kuru klor sıcaklığının 120 °C'nin altında tutulması [ 56, Euro Chlor 2008 ];
- xii. kurutmadan sonra klor içindeki su içeriğinin (sıvı klor dahil) 20 mg/kg altında tutulması [ 56, Euro Chlor 2008 ];
- xiii. tuzlu su klorsuzlaştırma, klor sıvılaştırma, depolama ve klor soğurma ünitesine yükleme gibi kaynaklardan gelen klor içeren tüm atık gazların bakım ve acil havalandırma sırasında ve diğer zamanlarda toplanması ve yönlendirilmesi (Bölüm 4.3.5.1);
- xiv. şebeke gücünün kesilmesi durumunda hayati öneme sahip ekipmanlar için yedek güç kaynağı sistemleri sağlanması;
- xv. manuel acil durum butonları.

*Depolama alanında*

Depolama alanındaki kazalardan ve olaylardan kaynaklanan klor emisyonlarını önlemek veya azaltmak için sıklıkla kullanılan teknikler şunları içerir: [ 40, Euro Chlor 2002 ], [ 41, Euro Chlor 2002 ], [ 56, Euro Chlor 2008 ], [ 328, HSE 2009 ]:

- i. genel sıvı klor stokunun kesinlikle gerekli olan minimum düzeyle sınırlandırılması (örneğin ayrı daha küçük üretim hatlarının tasarlanmasıyla);
- ii. sıvı klor içeriğini en aza indirmek için iyi bir boru şebekesi tasarımı;
- iii. vana, boru ve bağlantı sayısını azaltmak için basitleştirilmiş bir yerleşim düzeni;
- iv. depolama tanklarının uygun tasarımı;
- v. tümü bir alarm sistemine bağlı, basınç göstergeleri ile ağırlık veya seviye göstergeleri olan stok tankları;
- vi. her bir depolama tankında şu özelliklere sahip tahliye sistemleri:
  - (a) klor soğurma ünitesine bağlanan;
  - (b) maksimum tahliye akışının klor soğurma ünitesi ile uyumlu olmasını sağlamak için bir tampon tankı içerebilen;
  - (c) tahliye akışı bir sıvı içeriyorsa bir gaz/sıvı ayırıcı içeren;
  - (d) arka arkaya yerleştirilmiş iki patlama diskinden veya kaynak yönünde bir patlama diski tarafından klor kaynaklı korozyona karşı korunan bir tahliye vanasından oluşan; alternatif olarak, tahliye vanası, herhangi bir patlama diski gerekmeyecek şekilde, klora dirençli bir floropolimer ile kaplanabilir;
  - (e) iki patlama diski arasına veya patlama diski ile valf arasına kurulmuş bir yüksek basınç alarmı içeren;
- vii. tüm depolama tanklarının, en büyük depolama tankının içeriğini almaya yetecek hacme sahip sıvı geçirmez bir set içine yerleştirilmesi;
- viii. diğer herhangi bir depolama tankından sıvı kloru almak için sıvı klor depolama tanklarında yedek depolama kapasitesi; düşük sıcaklıkta depolama durumunda alternatif olarak çift duvarlı depolama tankları;
- ix. büyük depolama kapasiteleri için düşük sıcaklıkta (2,5 barın altındaki basınç) depolama ve küçük depolama kapasiteleri için ortam sıcaklığında (2,5 barın üzerindeki basınç) depolama.

Önleyici ve düzeltici tekniklerin veya acil durum tekniklerinin diğer örnekleri Tablo 4.23'te verilmiştir.

**Tablo 4.23: Sıvı klorun depolanmasıyla ilgili bazı önleyici ve düzeltici tekniklerin veya acil durum tekniklerinin listesi**

| Depolama tankı tehlikeleri                                        | Önleyici tekniklerin örnekleri                                                                                                                                                                                                                                          | Düzeltilici tekniklerin veya acil durum tekniklerinin örnekleri                                                                                                                                                                                                                    |
|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Aşırı basınç nedeniyle kap arızası (buhar takviyesi/inert gazlar) | <ul style="list-style-type: none"> <li>Tankların fiziksel olarak korunması</li> <li>Stok tank basıncının izin verilen maksimum basıncın altında tutulması</li> </ul>                                                                                                    | <ul style="list-style-type: none"> <li>Stok tanklarında yüksek basınç alarmları</li> <li>Uygun ayar ve kapasitelerde tahliye sistemleri</li> </ul>                                                                                                                                 |
| Aşırı basınç nedeniyle kap arızası (sıvı taşması)                 | <ul style="list-style-type: none"> <li>Maksimum izin verilen sistem basıncının altında maksimum deşarj basıncının pompalanması</li> <li>Pompa, boru tesisatı ve kapların tasarım standartları</li> </ul>                                                                | <ul style="list-style-type: none"> <li>Alıcı tankta iki bağımsız seviye/ağırlık alarmı</li> <li>Yüksek seviyede ve/veya basınçta pompanın kapanması</li> <li>Pompanın uzaktan kapatılabilir olması</li> </ul>                                                                      |
| NCl <sub>3</sub> birikmesi nedeniyle iç patlama                   | <ul style="list-style-type: none"> <li>Sıvı klorun tamamen kuruyana kadar buharlaşmasına asla izin verilmemesi</li> <li>Tuzlu su kalite kontrolü</li> <li>Sıvı klorda NCl<sub>3</sub>'ün izlenmesi</li> </ul>                                                           | BV                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Hidrojen nedeniyle iç patlama                                     | <ul style="list-style-type: none"> <li>Bir klor depolama tankı ile hidrojen içeren bir klor gazı akışı arasında doğrudan bağlantı olmaması</li> <li>İnert gazın depolama tanklarına ve oradan da klor soğurma ünitesine sürekli tahliyesi</li> </ul>                    | BV                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Organik maddelerle kontaminasyon nedeniyle iç patlama             | <ul style="list-style-type: none"> <li>Çözücü veya organik kurutma maddelerinin kullanımından kaçınılması</li> </ul>                                                                                                                                                    | BV                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Yağ ile kontaminasyon nedeniyle iç patlama                        | <ul style="list-style-type: none"> <li>Yağ veya hidrokarbon gres kullanımından kaçınılması</li> <li>Takviye gaz sisteminde yağsız kompresör kullanımı</li> </ul>                                                                                                        | BV                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Klor/demir reaksiyonu nedeniyle yangın                            | <ul style="list-style-type: none"> <li>Uygun malzeme kullanımı</li> <li>'Sıcak çalışma' alanlarından kaçınma (örneğin kaynak, yakma)</li> <li>Depolama alanlarının çevresinde yanıcı sıvı veya malzeme bulundurulmaması</li> </ul>                                      | BV                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Klor/su reaksiyonundan kaynaklanan korozyon; iç korozyon          | <ul style="list-style-type: none"> <li>Tankın dara ağırlığının kontrol edilmesi</li> <li>Takviye gaz sisteminde nem kontrol sistemi</li> <li>Olası geri akışın önlenmesi</li> </ul>                                                                                     | <ul style="list-style-type: none"> <li>Takviye gazı nem göstergesi alarmı</li> <li>Demir klorür bulunması halinde proses operatörlerinin müdahalesi</li> <li>Isı eşanjörlerinin soğutma suyu tarafında klor monitörleri (örneğin indirgeme potansiyeli yoluyla dolaylı)</li> </ul> |
| Seyreltilmiş sülfürik asit nedeniyle korozyon; iç korozyon        | <ul style="list-style-type: none"> <li>Filtrelemeden sonra sülfürik asit konsantrasyonunun kontrol edilmesi</li> <li>Klor gazını kuruttuktan sonra sülfürik asit içeriğinin en aza indirilmesi</li> <li>Nem kontrol sistemi</li> </ul>                                  | <ul style="list-style-type: none"> <li>Demir sülfat bulunması halinde proses operatörlerinin müdahalesi</li> </ul>                                                                                                                                                                 |
| Dış korozyon                                                      | <ul style="list-style-type: none"> <li>Sıfırın altındaki sıcaklıklarda çalışan tüm stok tanklarının yalıtılması</li> <li>Buhar bariyerleri</li> </ul>                                                                                                                   | <ul style="list-style-type: none"> <li>Basıncı tank muayenelerinde dış yüzeylerin incelenmesine izin verecek şekilde yalıtımın seçici olarak kaldırılabilmesi</li> </ul>                                                                                                           |
| Düşük sıcaklık termal stres                                       | <ul style="list-style-type: none"> <li>Yüksek stresten kaynaklanan arızaları önlemek için tankların stres gidermeli olması</li> <li>Valfler üzerinde aşırı fiziksel güç uygulamaktan kaçınılması</li> <li>Düşük sıcaklıkta (-40 °C) dirençli çelik kullanımı</li> </ul> | BV                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Pompa arızası                                                     | <ul style="list-style-type: none"> <li>Pompa tasarım spesifikasyonlarına uyulması</li> </ul>                                                                                                                                                                            | <ul style="list-style-type: none"> <li>Pompanın yakınına klor detektörlerinin kurulması</li> </ul>                                                                                                                                                                                 |

Not: BV = bilgi verilmedi.

Kaynak: [ 56, Euro Chlor 2008 ], 1 324, Euro Chlor 2003 ]

### Yükleme alanında

Herhangi bir sıvı klor yükleme (veya boşaltma) sisteminde en zayıf halka, statik tesis ile mobil tank arasındaki bağlantıdır.

Yalnızca her tesis için uygun bir risk değerlendirme çalışmasıyla, yükleme sırasında kazaların ve olayların en olası nedenleri ve bunlardan kaynaklanan klor emisyonlarını önlemek ve azaltmak için en uygun teknikler belirlenebilir. Sık kullanılan teknikler şunları içerir [ 327, Euro Chlor 2012 ], [ 328, HSE 2009 ]:

- i. merdivenler aracılığıyla en az iki kolay erişim yoluna sahip bir yükleme platformunun sağlanması;
- ii. çalışma sırasında kontrole olanak sağlamak ve taşmayı önlemek için mobil tankın bir kantar üzerine yerleştirilmesi;
- iii. depolama tankı ve mobil tank arasında uygun bağlantı sağlanması:
  - (a) 25-50 mm çapında mafsallı kolların, 50 mm çapa kadar yüksek nikel alaşımlarından yapılmış esnek hortumların, 50 mm çapa kadar yumuşak çelikten esnek çelik boruların veya 25 mm çapa kadar esnek bakır boruların kullanılması;
  - (b) PTFE hortumlarının kullanımından kaçınılması;
- iv. mobil tank üzerinde ve depolama tankı ile esnek bağlantı arasında uzaktan veya otomatik olarak kontrol edilen vanalar; uzaktan kumandalı vanalar iki farklı yerden kapatılabilir; otomatik olarak kontrol edilen vanalar, basınç düşüşü veya klor salımı üzerine otomatik olarak kapanır;
- v. kullanımdan sonra bağlantıların kuru inert gazla temizlenmesi ve atmosferik nemden kaynaklanan korozyonu önlemek için inert gaz altında saklanması.

Önleyici ve düzeltici tekniklerin veya acil durum tekniklerinin diğer örnekleri Tablo 4.24'te verilmiştir.

**Tablo 4.24: Bir klor-alkali tesisinin yükleme alanlarındaki bazı önleyici ve düzeltici tekniklerin veya acil durum tekniklerinin listesi**

| Yükleme alanı tehlikeleri                                                                | Önleyici tekniklerin örnekleri                                                                                                                                                                                                                                                                                      | Düzeltilici tekniklerin veya acil durum tekniklerinin örnekleri                                                                                                                                                                                                              |
|------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Tankın aşırı doldurulması                                                                | <ul style="list-style-type: none"> <li>Bir kantar üzerinde mobil tankın toplam ağırlığının sürekli olarak ölçülmesi</li> <li>Yükleme işleminin sonunda doldurma vanasının otomatik olarak kapanması</li> <li>Yükleme işleminden sonra ikinci bir kantarda kontrol tartımı</li> </ul>                                | <ul style="list-style-type: none"> <li>Yüklemede sapmalar ve düzensizlikler için uyarı</li> <li>Otomatik pompa kapatma</li> <li>Kontrol odasındaki alarmlara bağlı klor dedektörleri</li> <li>Uzaktan kumandalı kapatma vanaları</li> <li>Acil durum prosedürleri</li> </ul> |
| Doldurma sırasında tankın aşırı basınçlandırılması                                       | <ul style="list-style-type: none"> <li>İnert gazları gidermek için havalandırma prosedürü</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                | <ul style="list-style-type: none"> <li>Besleme pompasının manuel olarak veya kontrol odasından açılabilmesi</li> </ul>                                                                                                                                                       |
| Klor/su reaksiyonu nedeniyle korozyon                                                    | <ul style="list-style-type: none"> <li>Tankın dara ağırlığının kontrol edilmesi</li> <li>Takviye gaz sisteminde nem kontrol sistemi</li> <li>Olası geri akışın önlenmesi</li> </ul>                                                                                                                                 | <ul style="list-style-type: none"> <li>Klor gazı ve takviye gazında alarmlı nem analizi</li> <li>Vanalarda demir klorür görülmesi halinde proses operatörlerinin müdahalesi</li> <li>Havalandırma gazı temizleme sisteminde emme arızası alarmı</li> </ul>                   |
| Klor/demir reaksiyonu nedeniyle yangın                                                   | <ul style="list-style-type: none"> <li>Uygun malzeme kullanımı</li> <li>'Sıcak çalışma' alanlarından kaçınma (örneğin kaynak, yakma)</li> <li>Yükleme alanlarının çevresinde yanıcı sıvı veya malzeme bulundurulmaması</li> </ul>                                                                                   | BV                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| Kirletici maddeler nedeniyle yangın (yağ, organik maddeler)                              | <ul style="list-style-type: none"> <li>Hidrokarbon yağların, greslerin ve çözücülerin kullanımından kaçınılması</li> <li>Takviye gaz sistemlerinde yağsız kompresör kullanımı</li> </ul>                                                                                                                            | BV                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| İç korozyon                                                                              | <ul style="list-style-type: none"> <li>Sıvı klorda nem kontrol sistemi</li> <li>Proses operatörü tarafından vanalardaki ıslak demir klorürün fark edilmesi</li> </ul>                                                                                                                                               | BV                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| Diğer demir yolu/kara yolu tankerleriyle çarpışma                                        | <ul style="list-style-type: none"> <li>Yükleme sırasında nakliye aracının frenlerine basmak ve kara yolu veya demir yolu hattını bloke etmek</li> <li>Kilitli ray geciktiriciler ile kaçak vagon veya tankerlerin dolum alanına girmesinin önlenmesi</li> <li>Ray yavaşlatıcılarıyla bağlantılı alarmlar</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>Depolama tanklarında ve mobil tanklarda basmalı butonlarla çalıştırılan acil kapatma vanaları</li> </ul>                                                                                                                              |
| Doldurma borusunun kırılması                                                             | <ul style="list-style-type: none"> <li>Yükleme tesisinin sınırlanması</li> <li>Klor aktarımı için mafsallı kollar veya gereken özelliklere sahip esnek hortumlar ve kangalların kullanılması</li> <li>Bakım ve denetim prosedürleri</li> </ul>                                                                      | <ul style="list-style-type: none"> <li>Acil durum kapatma vanaları</li> <li>Dağılan klor gazının nakliye aracından klor imha ünitesine bağlanması</li> </ul>                                                                                                                 |
| Havalandırmada sıvı klor                                                                 | <ul style="list-style-type: none"> <li>Mobil tank aşırı dolum alarmı</li> <li>Yükleme ağırlığının tanımlanması</li> </ul>                                                                                                                                                                                           | <ul style="list-style-type: none"> <li>Operatörü havalandırma detektöründeki sıvı klorla ilgili uyarı (alarm vb.)</li> <li>Havalandırma hızının artırılması ve sıvının havalandırılmalı tanklara boşaltılması</li> </ul>                                                     |
| Klorun takviye gaz sistemine geri akışı                                                  | <ul style="list-style-type: none"> <li>Gaz beslemesinde fark basınç kontrol sistemi</li> <li>Isınma nedeniyle aşırı basıncı önlemek için dolumdan sonra mobil tankın havalandırılması</li> </ul>                                                                                                                    | <ul style="list-style-type: none"> <li>Takviye gaz sisteminde yüksek ve alçak basınç alarmları</li> <li>Takviye gazı klor detektörü ve fark basınç kontrolü</li> </ul>                                                                                                       |
| Not: BV = bilgi verilmedi.<br>Kaynak: [ 324, Euro Chlor 2003 ], [ 327, Euro Chlor 2012 ] |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                              |

**Elde edilen çevresel faydalar**

Bu tekniklerin çevresel faydaları, kazalardan ve olaylardan kaynaklanan klor emisyonlarının önlenmesi ve azaltılmasıdır.

### Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

### Çapraz ortam etkileri

Tekniklerin kurulumu ve işletilmesi için bir miktar ham madde ve enerji tüketilmektedir. Düşük sıcaklıkta depolama için amonyak, karbon dioksit, klor veya HFC'ler gibi soğutucuların kullanılması gerekir (Bölüm 4.3.5.4). Bu nedenle, kullanılan soğutucu akışkanın kaçak emisyonları meydana gelebilir. Ayrıca, düşük sıcaklıkta depolama, ortam sıcaklığında depolamadan daha fazla enerji gerektirir.

### Uygulanabilirlikle ilgili teknik hususlar

Genel olarak, bu tekniklerin uygulanabilirliği konusunda herhangi bir teknik kısıtlama yoktur.

### Ekonomi

Kazalardan ve olaylardan kaynaklanan klor emisyonlarını önleme ve azaltma tekniklerine ilişkin genel maliyetler, kullanılan sahaya özel kombinasyona bağlıdır. Uygulanan bazı teknikler için örnekler verilmiştir [ 75, COM 2001 ]:

- Fosgen sentezi için klorun kullanıldığı Bergen op Zoom'daki (Hollanda) SABIC (eski adıyla General Electric Plastics): Klorun kriyojenik depolanması, her biri 58 t kapasiteli iki tank ve bir acil durum tankını içerir. Tüm tanklar -34 °C ve atmosfer basıncından tutulmaktadır. Deponun tamamı 8.000 m<sup>3</sup>'lük bir bina içerisinde yer almaktadır. Klor soğurma ünitesi 11 m yüksekliğinde ve 1,8 m çapındadır. Bir fan, 5.000 m<sup>3</sup>/s'lik sürekli havalandırma sağlar. 1988'de inşa edilen deponun tahmini yatırım maliyetleri yaklaşık 4,3 milyon EUR (1998'deki döviz kuruyla 10 milyon NLG) idi ve tahmini bakım maliyetleri bina maliyetlerinin yaklaşık %2'siydi.
- Wilhelmshaven'da (Almanya) INEOS ChlorVinyls (eski adıyla ICI), büyük miktarda klor deposu: Her biri 1.600 t kapasiteli iki tank ve bir acil durum tankı. Klor, çelik/poliüretan/alüminyum katlı malzemeden yapılmış bir kabuk içinde bulunan çelik tanklarda depolanır. Bu depo, 1970'lerde inşa edildi ve yaklaşık 7,7 milyon EUR'ye (yaklaşık 15 milyon DEM) mal oldu. Bu depo, söz konusu tarihlerde belirli bir duruma çözüm sağlamak amacıyla yapılmıştır; günümüzde inşa edilmiş olsaydı muhtemelen daha az hacme sahip olacaktı.
- Jarrie'deki (Fransa) Arkema (eski adıyla ATOCHEM), yükleme alanı: Ayrı bir yükleme alanı (2 x 58 t demir yolu tankeri), klor soğurma ünitesi ve su püskürtme ekipmanlarının sınırlanması. Maliyetler yaklaşık olarak 1,5 milyon EUR idi (Eylül 1998).

### Uygulamanın itici gücü

Bu tekniğin uygulanması için itici güçler şunları içerir:

- çevre mevzuatı;
- iş sağlığı ve güvenliği mevzuatı;
- yatırılan sermayenin korunması.

### Örnek tesisler

AB-27 ve EFTA ülkelerindeki tüm klor-alkali tesislerinde kazalardan ve olaylardan kaynaklanan klor emisyonlarını önleme veya azaltma teknikleri kullanılmaktadır. Operatör tarafından seçilen seçenekler, tesisin bulunduğu yere (örneğin yerleşim alanlarının yakınlığına), sahada depolanan miktarlara ve/veya doğrudan tüketilen klor miktarına bağlı olarak farklılık gösterir.

### Referans literatür

[ 3, Euro Chlor 2011 ], [ 35, Euro Chlor 2012 ], [ 40, Euro Chlor 2002 ], [ 41, Euro Chlor 2002 ], [ 54, Euro Chlor 2010 ], [ 56, Euro Chlor 2008 ], [ 75, COM 2001 ], [ 280, Seveso II Direktifi (96/82/EC) 1996 ], [ 323, EC 2006 ], [ 324, Euro Chlor 2003 ], [ 325, InfoMil 2012 ], [ 326, Euro Chlor 2009 ], [ 327, Euro Chlor 2012 ], [ 328, HSE 2009 ], [ 338, Direktif 2012/18/EU 2012 ]

### 4.3.5 Hava emisyonlarını azaltma teknikleri

#### 4.3.5.1 Klor soğurma ünitesi

##### Açıklama

Bu teknik, alkali bir çözelti (örneğin kostik soda) içeren ıslak bir yıkayıcı kullanarak ve dolgulu kuleler veya ejektör sistemleri kullanarak kanalizasyon klor emisyonlarının azaltılmasını içerir.

##### Teknik açıklama

Islak yıkayıcının genel bir tanımı CWW MET-Ref'de bulunabilir [ 124, EC 2003 ].

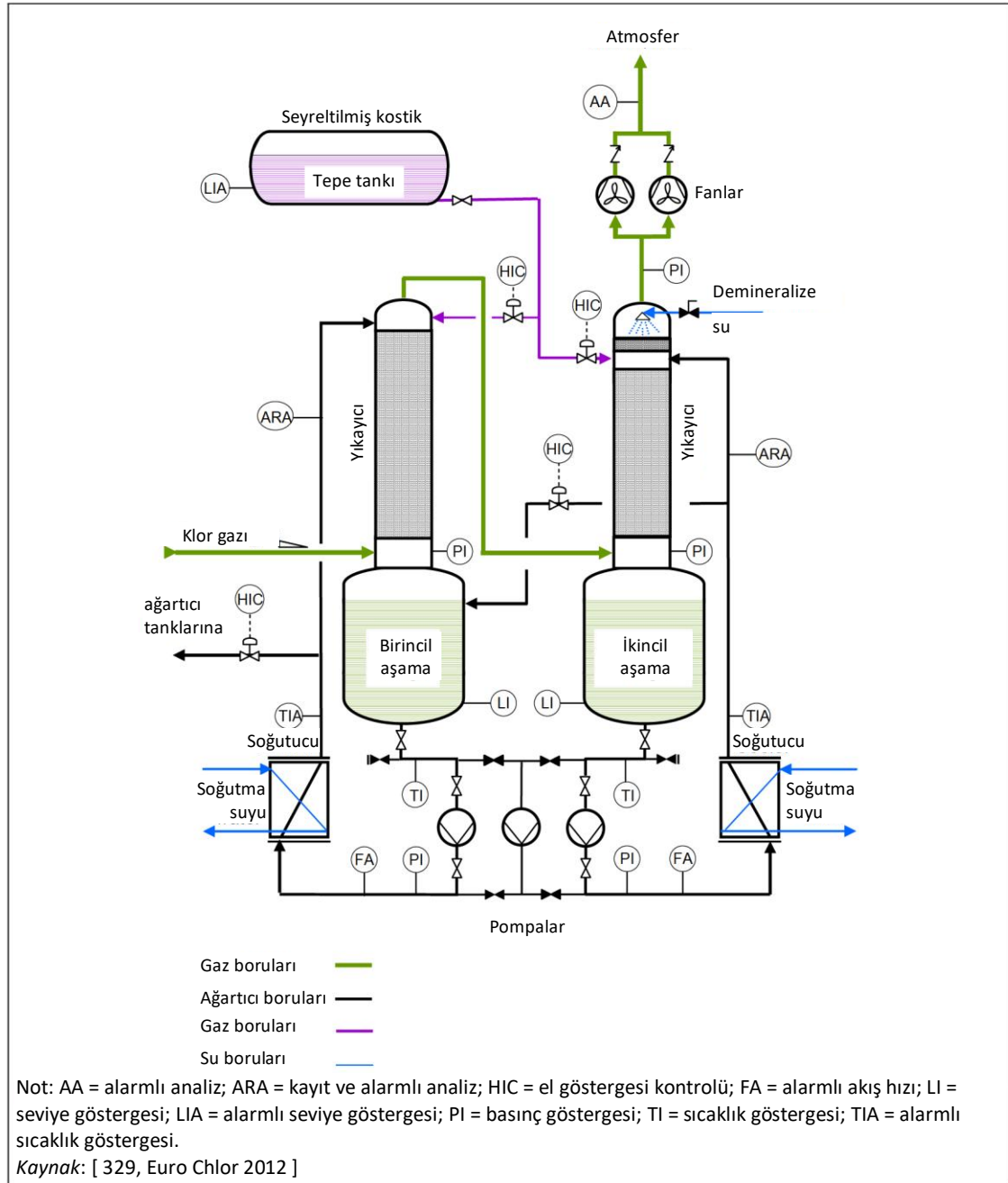
Klor soğurma ünitesinin amacı, tesisin düzensiz çalışması ve/veya acil durumlar sırasında çevreye büyük miktarda klor gazı emisyonunun salınmasını önlemek ve normal çalışma sırasında klor içeren tüm atık gazları arıtmaktır. Kloru imha etmenin en yaygın yolu, zayıf kostik soda içinde soğurulmasıyla sodyum hipoklorit üretimidir. Meydana gelen kimyasal reaksiyonlar Bölüm 2.6.12.2'de açıklanmıştır.

Soğurma sisteminde, kesikli veya sürekli sistemlerin yanı sıra dolgulu kolonlar veya ejektörlerden faydalanılabilir [ 192, Euro Chlor 2011 ]:

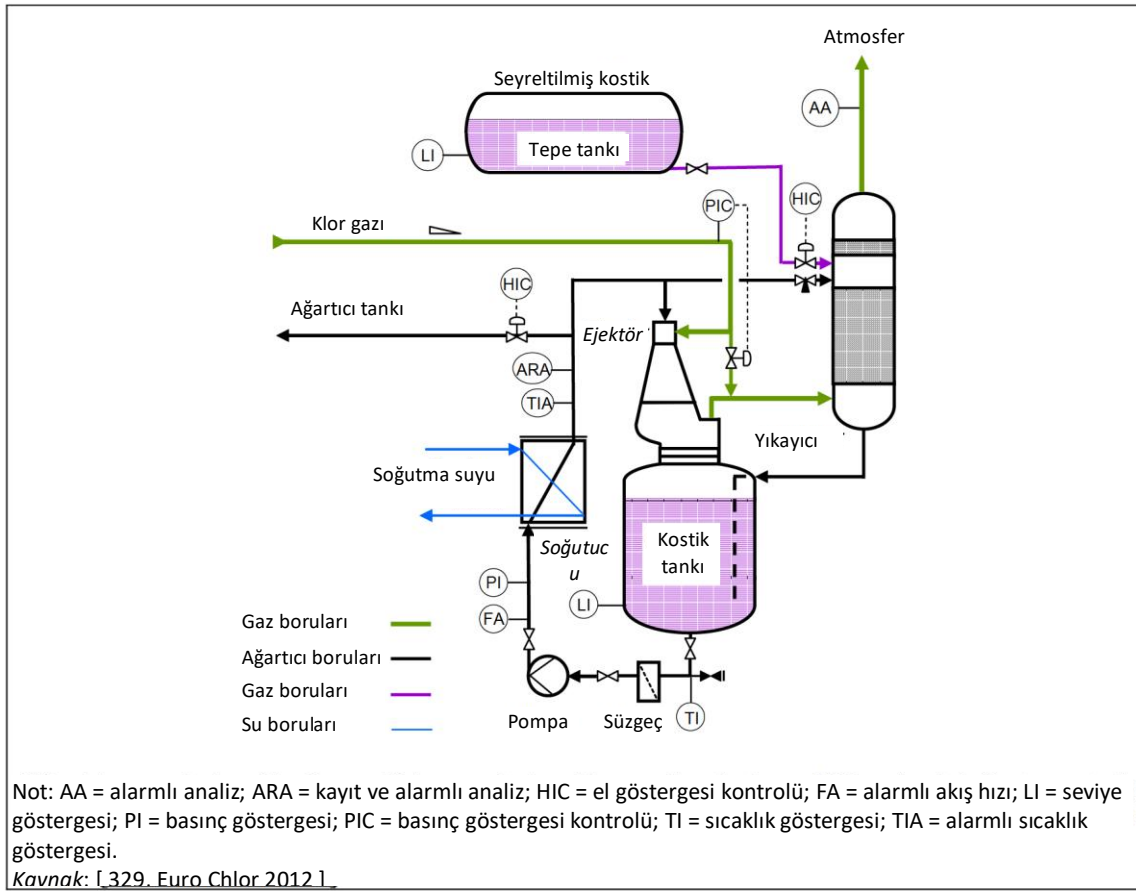
- Dolgulu kolonlar genellikle, klor gazının kolonun altına girdiği ve yıkama solüsyonu da kolonun üstüne girdiği bir karşı akım akışına dayanır. Daha büyük yıkama sıvısı tutma miktarları ve iyi kütle transferi gibi avantajlara sahiptirler. Acil durumlarda, elektrik beslemesi kesilse bile, yer çekimi ile beslenen bir tepe tankında depolanan yıkama sıvısını kullanarak bir basınç tahliye sisteminden kloru soğurmaya devam edebilirler. Ancak, dolgulu kolonlar klor havalandırmasını emmek için ek bir fan gerektirir ve tıkanmaya karşı daha hassastır.
- Venturi prensibine dayanan ejektörlerde, kloru yıkama çözeltisiyle reaksiyona gireceği edüktöre emen bir vakum oluşturmak için yüksek basınçlı bir sıvı akışı kullanılır. Yıkama sıvısının taşınması ve gaz emişi için sadece bir pompa gerektiğinden, basit olma avantajına sahiptirler. Ayrıca havalandırma gazlarındaki düşük ve yüksek klor konsantrasyonlarında da etkinliklerini korurlar ve tuz birikimine karşı daha az duyarlıdır. Ancak, ejektörler yüksek güç tüketimine sahiptir ve kütle aktarımı ünite başına tek bir aşama ile sınırlıdır; bu nedenle yeterli klor giderimi sağlamak için genellikle çoklu aşamalar veya dolgulu kolonlarla bir kombinasyon gerekir.

Şekil 4.6'da, iki soğurma kolonu olan bir klor soğurma ünitesinin olası bir yerleşim planının bir örneği, Şekil 4.7'de ise bir soğurma kolonuna bağlı bir ejektör sisteminin bir örneği gösterilmektedir.





Şekil 4.6: İki soğurma kolonlu bir klor soğurma ünitesinin olası yerleşim planının akış diyagramı



**Şekil 4.7:** Bir soğurma kolonuna bağlı bir ejektör sistemine sahip bir klor soğurma ünitesinin olası bir yerleşiminin akış şeması

Soğurma sisteminin tasarımında, aşağıdaki özelliklerin net bir şekilde tanımlanması gerekir:

- maksimum klor miktarı;
- gaz akışının bileşimi;
- maksimum anlık akış

Gaz akışının bileşimine ilişkin bilgiler, sıcaklık ve basınç aralıklarının yanı sıra, örneğin kostik soda ile reaksiyona girerek (örneğin  $\text{CO}_2$ ), potansiyel olarak patlayıcı gaz karışımları oluşturarak (örneğin  $\text{H}_2$ ) veya sistemin ısı dengesini değiştirerek (örneğin gaz akışından su buharının yoğunlaşması, yıkama çözeltisinden suyun buharlaşması ve su ile seyreltme nedeniyle) prosesi etkileyebilecek diğer maddelerin konsantrasyon aralıklarını içerir [ 192, Euro Chlor 2011 ].

Genel olarak, klor soğurma ünitesinin boyutu, tesisin klor üretim kapasitesiyle değil, hidrojen konsantrasyonunu patlama sınırlarının altında tutmak için enjekte edilen inert gaz akışıyla tanımlanan gaz akışıyla bağlantılıdır. Tesislerin çoğu  $2.000\text{--}8.000\text{ m}^3/\text{s}$ 'lik gaz akışıyla çalışmaktadır [ 336, Euro Chlor 2012 ].

Klor soğurma ünitesinin uygun tasarımı, bakımı ve işletimi, olası tüm durumlarda büyük miktarlarda klorun atmosfere deşarjını önlemek için bir risk değerlendirme çalışmasına dayanmaktadır. Bu, tekniğe bağlı olarak aşağıdaki yöntemlerle gerçekleştirilebilir [ 192, Euro Chlor 2011 ]:

- soğurma ünitesinin, üretilen klor miktarı ve akış hızı (tesis durdurulana kadar yeterli bir süre boyunca tüm hücre odası üretiminin soğurulması) açısından en kötü durum senaryosu (bir risk değerlendirmesiyle oluşturulan) için boyutlandırılması;

- ii. her zaman bir fazlalık sağlamak için yıkama sıvısı besleme ve depolama kapasitesinin boyutlandırılması;
- iii. kolonun her zaman taşmasını önleyecek şekilde boyutlandırılması;
- iv. örneğin havalandırmada bir miktar sıvı klorun bulunabileceği durumlarda boşaltma kapları kullanarak sıvı klorun soğurma ünitesine girmesinin önlenmesi;
- v. hidrolik koruyucular ve boşaltma kapları gibi cihazlar kullanılarak yıkama sıvısının klor sistemine geri akışının önlenmesi;
- vi. uygun bir yıkama sıvısı seçerek katıların soğurma ünitesinde çökmesinin önlenmesi; ağırlıkça %18-22 sodyum hidroksit kullanıldığında, sodyum klorür içeriğinin ağırlıkça %22'nin altında tutulması;
- vii. aşırı klorat oluşumunu önlemek amacıyla sıcaklığı her zaman 55 °C'nin altında sınırlamak için dolaşımdaki soğurucuda ısı eşanjörlerinin kullanılması;
- viii. klor soğurmadan sonra patlayıcı gaz karışımlarının oluşmasını önlemek için seyreltme havasının verilmesi;
- ix. her zaman aşırı korozyon koşullara dayanıklı yapı malzemelerinin kullanılması;
- x. çalışan ekipmanla seri olarak bağlı ek bir yıkayıcı, yer çekimi ile yıkayıcıyı besleyen yıkama sıvısı içeren bir acil durum tankı, hazırda bekleyen ve yedek fanlar, hazırda bekleyen ve yedek pompalar gibi yedek ekipmanların kullanılması;
- xi. gaz emiş sistemi, yıkama sıvısı devridaim pompaları, proses kontrolü için temel araçlar ve aydınlatma gibi kritik elektrikli ekipmanlar için bağımsız bir yedekleme sisteminin (örneğin dizel jeneratörler veya invertörlü doğru akım aküler) sağlanması;
- xii. bu sistem ve geçiş üzerindeki periyodik testler de dahil olmak üzere acil durumlarda yedek sisteme otomatik geçiş sağlanması;
- xiii. bir alarm sistemi ile bağlantılı olarak aşağıdaki parametreleri izleyerek proses kontrolü sağlanması:
  - (a) yıkayıcının çıkışında ve çevresinde klor;
  - (b) yıkama sıvılarının sıcaklığı;
  - (c) yıkama sıvılarının indirgenme potansiyeli ve alkalitesi;
  - (d) emme basıncı;
  - (e) yıkama sıvılarının akış hızı;
  - (f) pompalama çözeltilerinin yanı sıra klor prosesi ve tahliye başlıklarının basıncı;
  - (g) dolgu kolonların giriş ve çıkışındaki fark basınç;
  - (h) depolama ve reaksiyon tanklarındaki sıvı seviyeleri.

#### Elde edilen çevresel faydalar

Bu teknolojinin çevresel faydası, havaya salınan klor ve diğer oksidan emisyonlarının azaltılmasıdır.

#### Çevresel performans ve işletme verileri

Bir klor soğurma ünitesinin çevresel performansı, tasarımın çıkıştaki ortalama konsantrasyonu belirlemesi bakımından temel olarak yerleşim düzenine bağlıdır [ 192, Euro Chlor 2011 ]. Soğurma ünitesinden kaynaklanan mevcut klor emisyon seviyeleri Tablo 3.23'te sunulmaktadır. Bildirilen en düşük maksimum derişim 0,05 mg/m<sup>3</sup> ve en düşük yıllık ortalama derişim 0,024 mg/m<sup>3</sup>'tür. Aralıklar ve yıllık ortalamalar olarak bildirilen veriler dikkate alındığında, araştırma kapsamındaki soğurma ünitelerinden kaynaklanan klor emisyonlarının, normal çalışma sırasında tesislerin %9'unda ≤ 0,2 mg/m<sup>3</sup>, %30'unda ≤ 0,5 mg/m<sup>3</sup>, %55'inde ≤ 1,0 mg/m<sup>3</sup>, %67'sinde ≤ 2,0 mg/m<sup>3</sup> ve %76'sında ≤ 3,0 mg/m<sup>3</sup> olduğu tahmin edilebilir [ 57, CAK TÇG 2012 ]. İyi performans gösteren tesislerden alınan örnek veriler Tablo 4.25'te gösterilmektedir.

**Tablo 4.25: 2007-2011 arasında AB-27'deki klor soğurma ünitesinden klor emisyonu düşük olan tesislerden örnek veriler**

| Tesis, konumu                                                                                                                                                                                                                                                      | Klor soğurma ünitesinin tasarımı  | mg/m <sup>3</sup> cinsinden klor konsantrasyonları <sup>(1)</sup> | Referans yıl    | Referans koşullar                                                                                                                    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Rotterdam-Botlek'te (Hollanda) AkzoNobel                                                                                                                                                                                                                           | BV                                | < 0,1–1                                                           | 2010            | Elektrokimyasal hücrelerle sürekli izleme                                                                                            |
| Gersthofen'de (Almanya) CABB                                                                                                                                                                                                                                       | İki ejektör ve bir soğurma kolonu | 0,18–0,20                                                         | 2007            | Tam tesis yükünde bir günde metil oranj yöntemiyle üç ayrı ölçüm (yarım saatte bir)                                                  |
| Borzești'deki (Romanya) Chimcomplex                                                                                                                                                                                                                                | BV                                | 0,05–0,5                                                          | 2009            | Periyodik ölçümler (yarım saatlik)                                                                                                   |
| Schkopau'da (Almanya) Dow                                                                                                                                                                                                                                          | İki ejektör ve bir soğurma kolonu | 0,04–0,12                                                         | 2008            | Tam tesis yükünde bir günde metil oranj yöntemiyle üç ayrı ölçüm (yarım saatte bir)                                                  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                   | 0,16–0,18                                                         | 2011            |                                                                                                                                      |
| Martorell'de (İspanya) Hispavic                                                                                                                                                                                                                                    | İki soğurma kolonu                | < 0,02–0,54                                                       | 2011            | Her iki haftada bir ölçümler                                                                                                         |
| Fermoy'da (İrlanda) MicroBio                                                                                                                                                                                                                                       | İki soğurma kolonu                | < 0,6                                                             | 2008'den 2011'e | Gaz algılama tüpleri ile haftalık ölçümler (yarım saatlik); derişimler her zaman 0,6 mg/m <sup>3</sup> 'lük tespit sınırının altında |
| Brzeg Dolny'de (Polonya) PCC Rokita                                                                                                                                                                                                                                | BV                                | 0,02–0,05                                                         | 2008            | Yılda iki ölçüm                                                                                                                      |
| Rheinberg'de (Almanya) Solvay                                                                                                                                                                                                                                      | Üç soğurma kolonu                 | 0,3–0,4                                                           | 2010            | Tam tesis yükünde bir günde metil oranj yöntemiyle üç ayrı ölçüm (yarım saatte bir)                                                  |
| Rosignano'da (İtalya) Solvay                                                                                                                                                                                                                                       | BV                                | 0,21–0,35                                                         | 2008            | Yılda iki ölçüm (üç saatte bir)                                                                                                      |
| Bydgoszcz'da (Polonya) Zachem                                                                                                                                                                                                                                      | Üç soğurma kolonu                 | 0,024 <sup>(2)</sup>                                              | 2011            | Metil oranj yöntemiyle bir günde ölçüm (yarım saatlik)                                                                               |
| <p>(1) Veriler, klor soğurma ünitesi çıkışındaki su içeriğinin çıkarılmasından sonra standart koşullardaki (273,15 K, 101,3 kPa) değerleri ifade eder.</p> <p>(2) Yıllık ortalama değer.</p> <p>Not: BV = bilgi verilmedi.</p> <p>Kaynak: [ 57, CAK TÇG 2012 ]</p> |                                   |                                                                   |                 |                                                                                                                                      |

Tipik gaz akışı 3.000 m<sup>3</sup>/s olan bir tesis için, ortalama klor derişiminin 3 mg/m<sup>3</sup>'ten 1 mg/m<sup>3</sup>'e düşürülmesi, klor emisyonlarında yaklaşık 53 kg/yıl düzeyinde mutlak bir azalma sağlayacaktır. 3 mg/m<sup>3</sup>'lük bir ortalama klor derişimi yerine, tesis genellikle 1 mg/m<sup>3</sup>'ün altında bir klor konsantrasyonuna ve zamanın sadece %10-20'sinde 3 mg/m<sup>3</sup>'lük bir derişime (yıllık ortalamaya kıyasla yüksek derişimler genellikle yüksek hipoklorit derişimlerine ulaşıldığında meydana gelir) ulaşırsa, bu durumda klor emisyonlarındaki mutlak azalma yaklaşık 5-10 kg/yıl olacaktır [ 336, Euro Chlor 2012 ].

Bitterfeld'deki (Almanya) AkzoNobel tesisindeki soğurma ünitesinin, elektrik kesintisi de dahil olmak üzere sekiz dakika boyunca tüm hücre odası klor üretimini soğurma kapasitesine sahip olması gerekmektedir. Bu süre zarfında tesis durdurulmalıdır. İzin ayrıca, yıkama çözeltisi için yedek pompaların yanı sıra yeterli miktarda ve derişimde kostik sodanın sürekli olarak mevcut olmasını gerektirir [ 69, Regierungspräsidium Dessau 1999 ].

### Çapraz ortam etkileri

Soğurma ünitesinin kurulumu ve işletimi için önemli miktarda ham madde ve enerji tüketilir. Tüketilen ana yardımcı malzeme korozif yıkama sıvısıdır (yani kostik soda çözeltisi).

Klor soğurma ünitesi tarafından üretilen ağartıcı (sodyum hipoklorit çözeltisi) genellikle satılamayacak kadar düşük aktif klor konsantrasyonuna sahiptir, ancak ticari hipoklorit üretim ünitesini beslemek için kullanılabilir. Bu durumda, tüketici ağartıcıdan serbest kloru deşarj etse de başka emisyon meydana gelmez. Ağartıcıya talep olmadığı ve ağartıcı geri dönüştürülemediğinde (Bölüm 4.3.6.3.6), deşarj edilmeden önce imha edilmesi gerekir. Kullanılan tekniğe bağlı olarak, ağartıcı imhasından çıkan atık suyun alıcı su kütlesi üzerinde olumsuz bir etkisi olabilir (Bölüm 4.3.6.3).

### Uygulanabilirlikle ilgili teknik hususlar

Genel olarak, bu tekniğin uygulanabilirliğine ilişkin herhangi bir teknik kısıtlama yoktur. Mevcut bir tesiste daha düşük kalıntı klor konsantrasyonlarının elde edilmesi, genellikle ek bir soğurma kolonu veya ejektörünün kurulmasını gerektirir. Ayrıca, ek pompalar, borular, yıkama sıvısı içeren tanklar, ısı eşanjörleri ve kontrol sistemlerine ihtiyaç vardır ve ek basınç düşüşünün üstesinden gelmek için fanların performansının artırılması gerekmektedir [ 336, Euro Chlor 2012 ].

### Ekonomi

Yeni bir tesisin tasarım aşamasında, örneğin kolonların iç dolgusunun yüksekliğini artırarak, küçük bir maliyet artışıyla klor soğurma ünitesinin klor emisyonlarının düşürülmesi sağlanabilir. Ancak, mevcut tesislerde klor emisyonlarının azaltılması, önemli maliyetlerle ek bir soğurma kolonu veya ejektör kurulmasını gerektirir [ 336, Euro Chlor 2012 ].

Santo André'deki (Brezilya) Solvay tesisinde, iki aşamalı yeni bir klor soğurma ünitesinin yatırım maliyetleri 2009'da yaklaşık 2,0 milyon EUR tutmuştur [ 336, Euro Chlor 2012 ].

Rotterdam-Botlek'teki (Hollanda) AkzoNobel tesisinde, klor emisyonlarını yaklaşık 3 mg/m<sup>3</sup>'ten 1 mg/m<sup>3</sup>'ün altına düşürmek için 2000 yılında klor soğurma ünitesi yükseltildi. Yatırım maliyetleri yaklaşık 1,5 milyon EUR tuttu. O tarihte tesisin klor kapasitesi 350 kt/yıl idi ve sonraki yıllarda klor soğurma ünitesinde daha fazla modifikasyona gerek kalmadan 630 kt/yıl'a çıkarıldı, çünkü ünitenin çıkışında klor emisyonları hala 1 mg/m<sup>3</sup>'ün altındaydı [ 336, Euro Chlor 2012 ].

### Uygulamanın itici gücü

Bu tekniğin uygulanması için itici güç, sağlık ve güvenlik mevzuatının yanı sıra çevre mevzuatıdır.

### Örnek tesisler

Mevcut tüm tesisler klor soğurma üniteleri ile donatılmıştır. Örnek tesisler arasında şunlar yer almaktadır:

- Rotterdam-Botlek'te (Hollanda) AkzoNobel, klor kapasitesi 637 kt/yıl;
- Gersthofen'de (Almanya) CABB, klor kapasitesi 45 kt/yıl;
- Borzești'de (Romanya) Chimcomplex, klor kapasitesi 93 kt/yıl;
- Schkopau'da (Almanya) Dow, klor kapasitesi 250 kt/yıl;
- Martorell'de (İspanya) Hispavic, klor kapasitesi 218 kt/yıl;
- Fermoy'da (İrlanda) MicroBio, klor kapasitesi 9 kt/yıl;
- Brzeg Dolny'de (Polonya) PCC Rokita, klor kapasitesi 125 kt/yıl;
- Rheinberg'de (Almanya) Solvay, klor kapasitesi 220 kt/yıl;
- Rosignano'da (İtalya) Solvay, klor kapasitesi 150 kt/yıl;
- Santo André'de (Brezilya) Solvay, klor kapasitesi 150 kt/yıl;
- Bydgoszcz'de (Polonya) Zchem, klor kapasitesi 72 kt/yıl, tesis 2012'de kapatıldı.

**Referans literatür**

[ 57, CAK TÇG 2012 ], [ 69, Regierungspräsidium Dessau 1999 ], [ 192, Euro Chlor 2011 ], [ 329, Euro Chlor 2012 ], [ 336, Euro Chlor 2012 ]

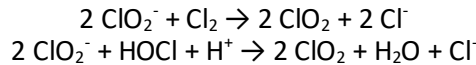
**4.3.5.2 Klor dioksit emisyonlarını azaltmak için hidrojen peroksit ile yıkama****Açıklama**

Bu teknik, klor soğurma ünitesinden havaya salınan klor dioksit emisyonlarının hidrojen peroksit kullanarak azaltılmasını içerir. Bu, ayrı bir yıkayıcıda veya klor soğurma ünitesine peroksit dozlama ekipmanı eklenerek gerçekleştirilebilir.

**Teknik açıklama**

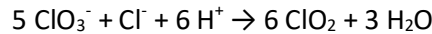
Islak yıkayıcının genel bir tanımı CWW MET-Ref'de bulunabilir [ 124, EC 2003 ].

Klor soğurma ünitesinden havaya az miktarda klor dioksit salınabilir. Klor dioksit, biri klorin veya hipokloröz asidin klorit ile yan reaksiyonu olmak üzere iki yolla oluşturulabilir (klorit, hipokloritin orantısızlaşmasından kaynaklanır, bkz. Bölüm 2.6.12.2) [ 185, InfoMil 2011 ], [ 191, Lassche 2011 ], [ 192, Euro Chlor 2011 ], [ 193, Jia ve diğ. 2000 ], [ 194, Gordon ve Tachiyashiki 1991 ]:



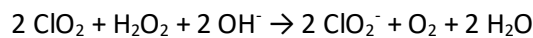
Bu reaksiyon yoluyla klor dioksit oluşumu, daha yüksek sıcaklıklarla desteklenir. Çözünmüş moleküler klorin veya hipokloröz asidin hipoklorit üzerinde baskın olduğu 7'nin altındaki pH değerleriyle de desteklenir. Bu pH değerlerine, genellikle yerel derişim farkları nedeniyle, kloru soğurmak için yetersiz sodyum hidroksit fazlası neden olabilir. Ayrıca, atık gazdaki oksijen ve azot gibi yoğunlaşmayan gazların daha yüksek konsantrasyonları, sıyrılmanın artmasına neden olur [ 185, InfoMil 2011 ], [ 191, Lassche 2011 ], [ 194, Gordon ve Tachiyashiki 1991 ].

Klor dioksit oluşumunun diğer yolu, kloratın asidik indirgenmesidir [ 34, Solvay 2010 ], [ 192, Euro Chlor 2011 ]:



Bu reaksiyon, yüksek klorat konsantrasyonlarında tuzlu su klorsuzlaştırma sırasında veya düşük sıcaklıklar ve yüksek hidroklorik asit konsantrasyonlarında asidik klorat indirgeme (Bölüm 4.3.6.4.3) sırasında gerçekleşebilir [ 192, Euro Chlor 2011 ].

Klor dioksit, üretilen ağartıcıda neredeyse hiç çözünmez ve bu nedenle atık gazla birlikte sürekli olarak sıyrılır. İzleme ekipmanları genellikle hem klor hem de klor dioksiti ölçer (Bölüm 4.3.3.4). Klor dioksit, klorit üretmek için hidrojen peroksit ile imha edilebilir; bu durumda klorit ağartıcıda kalır [ 185, InfoMil 2011 ], [ 191, Lassche 2011 ]:



Rotterdam'daki (Hollanda) AkzoNobel tesisinde ayrı bir hidrojen peroksit yıkayıcı kurulurken, Delfzijl (Hollanda) ve Ibbenbüren'deki (Almanya) AkzoNobel tesislerinde klor soğurma ünitesine peroksit dozlama ekipmanı eklenmiştir. İkinci durumda, hidrojen peroksit dozajı, klor dioksit derişimi 0,7 mg/m<sup>3</sup>'ü aştığında başlayan atık gazdaki bir analizör tarafından kontrol edilir. Hidrojen peroksit, sıvı geçirimsiz bir zemin üzerine yerleştirilmiş bir ara ürün dökme konteynerde depolanır. Hidrojen peroksit, ağırlıkça yaklaşık %35'lik bir derişime sahiptir. İçeri akış,

soğutucudan hemen sonra ikincil klor yıkayıcısının dolaşım akışına bağlanan esnek bir boru hattı ve bir pompa aracılığıyla otomatik olarak gerçekleşir. Tek yönlü bir vana geri akışı önler. Pompa, klor analizöründen gelen sinyalle dolaylı olarak kontrol edilir ve bu da bir atım dozuna yol açar. Soğutucunun ömrünü uzatmak ve üretilen ağartıcının kalitesini korumak için klor dioksit derişimi sabit olmadığından ve ağartıcıdaki hidrojen peroksit konsantrasyonunun mümkün olduğunca düşük olması gerektiğinden sürekli dozlama mümkün değildir [ 68, AkzoNobel 2007 ], [ 185, InfoMil 2011 ].

#### **Elde edilen çevresel faydalar**

Bu tekniğın çevresel faydası, havaya salınan klor dioksit emisyonlarının azaltılmasıdır.

#### **Çevresel performans ve işletme verileri**

Delfzijl'deki (Hollanda) AkzoNobel tesisinde, klor soğurma ünitesine hidrojen peroksit eklenir. Bu, yaklaşık 250 m<sup>3</sup>/s akış hızında, arıtılmamış havalandırma gazındaki klor dioksit konsantrasyonunu 9–22 mg/m<sup>3</sup>'ten (2,3–5,5 g/s yüklere ve 0,18–0,44 g/t yıllık klor kapasitesine karşılık gelir) 0,4 mg/m<sup>3</sup>'ün altına (0,1 g/s'lik yüklere ve 8 mg/t'lik yıllık klor kapasitesine karşılık gelir) düşürür [ 68, AkzoNobel 2007 ], [ 185, InfoMil 2011 ].

#### **Çapraz ortam etkileri**

Yıkayıcı veya dozlama ekipmanının kurulumu ve işletimi için bir miktar ham madde ve enerji tüketilir. Bu teknik özellikle, derişime bağlı olarak oksitleyici ve tahriş edici/aşındırıcı olabilen hidrojen peroksitin kullanılmasını gerektirir. Delfzijl'deki (Hollanda) AkzoNobel tesisinde ağırlıkça %35 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin tahmini tüketimi ayda yaklaşık 2 m<sup>3</sup>'tür. Ayrı bir yıkayıcı kullanılması durumunda, klorit/klorat içeren hidrojen peroksit çözeltisi şeklinde atık oluşur [ 68, AkzoNobel 2007 ], [ 185, InfoMil 2011 ].

#### **Uygulanabilirlikle ilgili teknik hususlar**

Genel olarak, bu tekniğın uygulanabilirliğine ilişkin herhangi bir teknik kısıtlama yoktur. Peroksit dozlama ekipmanının avantajı, ayrı bir yıkayıcıya kıyasla sistemde yalnızca küçük bir değışiklik gerekmesidir [ 68, AkzoNobel 2007 ], [ 185, InfoMil 2011 ].

#### **Ekonomi**

Klor-alkali tesisinde henüz hidrojen peroksit kullanılmıyorsa, özel ekipmanların kurulması gerekir. Peroksit dozlama ekipmanının kurulumu, ayrı bir yıkayıcıdan daha düşük yatırım maliyeti gerektirir [ 68, AkzoNobel 2007 ], [ 185, InfoMil 2011 ].

#### **Uygulamanın itici gücü**

Bu tekniğın uygulanması için itici güç çevre mevzuatıdır.

#### **Örnek tesisler**

- Delfzijl'de (Hollanda) AkzoNobel, klor kapasitesi 121 kt/yıl;
- Ibbenbüren'de (Almanya) AkzoNobel, klor kapasitesi 125 kt/yıl;
- Rotterdam-Botlek'te (Hollanda) AkzoNobel, klor kapasitesi 637 kt/yıl.

#### **Referans literatür**

[ 34, Solvay 2010 ], [ 68, AkzoNobel 2007 ], [ 185, InfoMil 2011 ], [ 191, Lassche 2011 ], [ 192, Euro Chlor 2011 ], [ 193, Jia ve diğ. 2000 ], [ 194, Gordon ve Tachiyashiki 1991 ]



### 4.3.5.3 Karbon tetraklorür içermeyen klor saflaştırma ve geri kazanımı

#### Açıklama

Bu teknik, azot triklorürün ortadan kaldırılması ve sıvılaştırma ünitesinin artık gazından klorun geri kazanılması için karbon tetraklorür içermeyen tekniklerin kullanılmasıyla havaya salınan karbon tetraklorür emisyonlarının önlenmesini içerir.

#### Teknik açıklama

2011 yılında, AB-27'deki üç klor-alkali tesisi, klordan azot triklorür ( $\text{NCl}_3$ ) çıkarmak ve/veya atık gazdan seyreltilmiş kloru geri kazanmak için karbon tetraklorür kullanıyordu (Bölüm 3.4.4.2.4) [ 61, DG CLIMA 2012 ]. Dünya genelinde, karbon tetraklorürün 2006 yılında azot triklorürü yönetmek için dokuz tesis tarafından ve artık gaz emisyonlarını yönetmek için diğer üç tesis tarafından kullanıldığı bildirilmiştir [ 322, UNEP 2008 ].

Karbon tetraklorür toksik olarak sınıflandırılır ve ozon tabakasına zarar verme potansiyeli yüksektir ( $\text{ODP} = 1,1$ ) [ 76, Yönetmelik EC/1272/2008 2008 ], [ 78, Yönetmelik EC/1005/2009 2009 ]. Kullanımı genel olarak yasak olmasına rağmen, 1 Eylül 1997'de halihazırda mevcut olan tesislerde yukarıda bahsedilen uygulamalar için bir proses maddesi olarak kullanımına muafiyet verilmiştir [ 78, Yönetmelik EC/1005/2009 2009 ]. Proses maddeleri olarak ozon tabakasına zarar veren maddeleri kullanmasına izin verilen tesisler, 2010/372/AB sayılı Komisyon Kararında listelenmiştir. Bu kararın gizli ekinde, telafi için kullanılabilecek ve ilgili işletmelerin her biri için salınabilecek azami miktarlar belirtilmektedir [ 294, Karar 2010/372/AB 2010 ]. Ancak  $\text{CCl}_4$  kullanmayan diğer alternatifler mevcuttur ve mevcut tesislerde uygulanabilir.

Her şeyden önce, klor, sıvılaştırma yapılmadan doğrudan kullanılabiliriyorsa,  $\text{NCl}_3$ 'ün uzaklaştırılması gerekli olmayabilir.  $\text{NCl}_3$  birikmesini önlemek için önleyici bir teknik, örneğin demir siyanür içermeyen vakum tuzu kullanarak, ham maddelerde düşük konsantrasyonlarda amonyum (ve  $\text{NCl}_3$  oluşumuna yol açabilecek diğer azot içeren bileşikler) olmasını sağlamaktır (Bölüm 4.3.2.3.5) Potansiyel azot kaynakları Bölüm 2.6.11.4'te açıklanmıştır. Diğer bir teknik, amonyum iyonlarını uzaklaştırarak tuzlu suyu saflaştırmaktır (örneğin, alkali koşullar altında amonyağın hava ile sıyrılmasıyla veya amonyağın 8,5'ten daha yüksek bir pH değerinde klorlanarak monokloramin veya moleküler azot elde edilmesiyle) [ 35, Euro Chlor 2012 ], [ 36, Euro Chlor 2010 ], [ 201, Piersma 2001 ], [ 216, O'Brien ve diğ. 2005, Bölüm 9.1.11.2C ].

$\text{CCl}_4$  kullanmadan  $\text{NCl}_3$  imhası için uygulanan mevcut teknikler şunları içerir: [ 35, Euro Chlor 2012 ], [ 201, Piersma 2001 ]:

- hidroklorik asit ( $\text{NCl}_3 + 4 \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} + 3 \text{Cl}_2$ ) ile reaksiyona girerek gaz halindeki klordan eliminasyon
- gaz halindeki klorda ( $2 \text{NCl}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{Cl}_2$ ) aşağıdakileri kullanarak imha:
  - kızılötesi radyasyon (kuru klor; dalga boyu aralığı 360–479 nm);
  - 95–100 °C sıcaklıklarda ısıtma işlemi;
  - aktif karbon filtreleri (filtreler ayrıca diğer safsızlıkları da giderir);
- 60–70 °C'de ısıtma işlemiyle sıvı klorda ( $2 \text{NCl}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{Cl}_2$ ) imha.

Sıvılaştırma ünitesinden çıkan artık gazın (klorla doymuş  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  ve  $\text{H}_2$  gibi yoğunlaşmayan gazlar) idaresi için çeşitli yöntemler mevcuttur. En yaygın olanı, sodyum hipoklorit üretmek için kostik sodada soğurmadır (Bölüm 4.3.5.1). Ürün, pazara bağlı olarak, genellikle satılabilir. Hipokloritin tuzlu su sistemine veya sahadaki diğer proses akışlarına geri döndürülmesi de bazen mümkündür. Hipoklorit kullanılmıyorsa, Bölüm 4.3.6.3'te açıklanan teknikler kullanılarak imha edilir. Diğer yöntemler arasında  $\text{HCl}$ ,  $\text{FeCl}_3$  veya etilen diklorür üretimi yer alır.

#### Elde edilen çevresel faydalar

Bu tekniğin çevresel faydası, karbon tetraklorür emisyonlarının önlenmesidir.



### Çevresel performans ve işletme verileri

Stenungsund'daki (İsveç) INEOS ChlorVinyls tesisinde (eski adıyla Hydro Polymers),  $\text{CCl}_4$ 'ün saflaştırma amacıyla kullanımı 2000'den önce sonlandırılmıştır. O zamandan beri, gaz halindeki klor doğrudan vinil klorür monomer tesisine gönderilir ve orada  $\text{NCl}_3$  yüksek bir sıcaklıkta ayrıştırılır. Bu yöntem, entegre vinil klorür monomer üretimi olan tesisler için standart bir tekniktir [ 75, COM 2001 ].

Delfzijl ve Rotterdam-Botlek'teki (Hollanda) AkzoNobel tesislerinde, yeni membran hücresi ünitelerinin kurulumuna paralel olarak 21. yüzyılın ilk on yılında karbon tetraklorür kullanımı durdurulmuştur. Her iki tesiste de ham maddelerle birlikte azotlu bileşiklerin alımı azaltılmıştır. Ayrıca tesisler, kritik sınırların üzerinde  $\text{NCl}_3$  birikimini önleyecek şekilde tasarlanmıştır. Son olarak, sıvı klorda  $\text{NCl}_3$ 'ü termal olarak imha etme imkanı mevcuttur, ancak nadiren kullanılır [ 202, AkzoNobel 2010 ].

### Çapraz ortam etkileri

Klor, sıvılaştırma yapılmadan doğrudan kullanıldığında çapraz ortam etkisi oluşmaz. Ham maddelerle (tuz, su, yardımcı malzemeler) azot bileşiklerinin alımının azaltılması, ek saflaştırma adımlarının gerekli olduğu durumlar dışında, yalnızca küçük çapraz ortam etkilerine yol açmalıdır. Ancak, tuzlu sudan amonyum uzaklaştırılırsa veya oluşumundan sonra azot triklorür imha edilirse bazı yardımcı malzemeler ve enerji tüketilir. Amonyakın sıyrılması, atık gazların ek olarak arıtılmasını gerektirir.  $\text{NCl}_3$ 'ün imha edilerek azot ve klor elde edilmesi güçlü bir şekilde ekzotermiktir ve ek güvenlik önlemleri gerektirebilir. Radyasyon kullanırken, patlama riskini önlemek için klorda düşük hidrojen içeriği sağlanmalıdır [ 36, Euro Chlor 2010 ].

Artık gazın soğurulmasından üretilen ağartıcı için bir pazar yoksa, arıtılması için bir miktar enerji ve yardımcı maddeler gerekir (Bölüm 4.3.6.3).

### Uygulanabilirlikle ilgili teknik hususlar

Genel olarak, bu tekniğin uygulanabilirliğine ilişkin herhangi bir teknik kısıtlama yoktur.

### Ekonomi

Tesis tasarımına bağlı olarak, bazı ekipmanların değiştirilmesi gerekebilir.

### Uygulamanın itici gücü

Bu tekniğin uygulanması için itici güç çevre mevzuatıdır.

### Örnek tesisler

- AB-27 ve EFTA ülkelerindeki hemen hemen tüm klor-alkali tesislerinde karbon tetraklorür içermeyen klor sıvılaştırma ve saflaştırma prosesleri uygulanmaktadır;
- Delfzijl'de (Hollanda) AkzoNobel, klor kapasitesi 121 kt/yıl;
- Rotterdam-Botlek'te (Hollanda) AkzoNobel, klor kapasitesi 637 kt/yıl;
- Stenungsund'da (İsveç) INEOS ChlorVinyls (eski adıyla Hydro Polymers), klor kapasitesi 120 kt/yıl.

### Referans literatür

[ 35, Euro Chlor 2012 ], [ 36, Euro Chlor 2010 ], [ 61, DG CLIMA 2012 ], [ 75, COM 2001 ], [ 76, Yönetmelik EC/1272/2008 2008 ], [ 78, Yönetmelik EC/1005/2009 2009 ], [ 198, WMO 2006 ], [ 201, Piersma 2001 ], [ 202, AkzoNobel 2010 ], [ 216, O'Brien ve diğ. 2005, Bölüm 9.1.11.2C ], [ 294, Karar 2010/372/EU 2010 ]

#### 4.3.5.4 Ozon tabakasını inceltme potansiyeli olmayan ve düşük küresel ısınma potansiyeline sahip soğutucu akışkanların kullanımı

##### Açıklama

Bu teknik, klor sıvılaştırması için sıfır ozon tabakasını inceltme potansiyeli (ODP) sıfır olan ve düşük küresel ısınma potansiyeline ( $GWP < 150$ ) sahip soğutucu akışkanların kullanılmasını içerir. Uygun soğutucu akışkanlar arasında amonyak, karbon dioksit, klor ve su bulunur.

##### Teknik açıklama

Klor sıvılaştırması için soğutucu seçimi basınca bağlıdır. Sıcaklıklar  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin altındaysa hidrokloroflorokarbonlar (HCFC'ler), hidroflorokarbonlar (HFC'ler), klor ve amonyak sıklıkla kullanılır (Bölüm 2.6.8). HCFC'ler, atmosfere salındıklarında ozon tabakasını inceltme gibi bir dezavantaja sahiptir. Ayrıca kayda değer bir küresel ısınma potansiyeline sahiptirler. HCFC'lerin kullanımı genel olarak yasaktır, ancak geri kazanılmış veya geri dönüştürülmüş HCFC'ler, 31 Aralık 2014 tarihine kadar mevcut soğutma ekipmanlarının bakımı veya servisi için kullanılabilir [ 78, Yönetmelik EC/1005/2009 2009 ]. HFC'lerin, amonyak, karbon dioksit, klor ve su gibi alternatif soğutuculardan çok daha yüksek bir küresel ısınma potansiyeline sahip olma dezavantajı vardır. EC/842/2006 sayılı Yönetmelik, HFC emisyonlarının kontrol altına alınmasını, önlenmesini ve azaltılmasını amaçlayan hükümler içermektedir. Yönetmelik ayrıca, toplam küresel ısınma potansiyelinin 150'den az olduğu durumlar haricinde, florlu sera gazları içeren müstahzarları da kapsar [ 295, Yönetmelik EC/842/2006 2006 ]. 2012'de Avrupa Komisyonu, küresel ısınma potansiyeli 150 veya daha fazla olan HFC'leri içeren bazı ekipman türleri için kısıtlamalar da dahil olmak üzere florlu sera gazları hakkında yeni bir yönetmelik teklifi yayımladı [ 341, COM 2012 ].

Tablo 4.26'da, klor-alkali tesislerinde klor sıvılaştırma için sıklıkla kullanılan soğutucuların avantajları ve dezavantajları özetlenmektedir.

**Tablo 4.26: Klor sıvılaştırma için klor-alkali tesislerinde sıklıkla kullanılan soğutucu akışkanların avantaj ve dezavantajları**

| Soğutucu                                                                                           | Avantajlar                                                                                                    | Dezavantajlar                                                                                       |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Amonyak (R-717)                                                                                    | Mükemmel termodinamik ve termofiziksel özellikler, ucuz, ODP = 0, GWP = 0                                     | Klor ile karıştırıldığında patlayıcı, toksik, yanıcı özelliklere sahip; iki soğutma devresi gerekir |
| Karbondiyoksit (R-744)                                                                             | Toksik değil, yanıcı değil, ucuz, ODP = 0, GWP = 1                                                            | Boğucu, düşük kritik sıcaklık                                                                       |
| Klor                                                                                               | Çapraz kontaminasyon yok                                                                                      | Üretim ünitesinde daha fazla miktarda klor                                                          |
| HCFC-22 (R-22, klorodiflorometan)                                                                  | Toksik değil, yanıcı değil                                                                                    | ODP = 0,055 <sup>(1)</sup> , GWP = 1.810 <sup>(2)</sup> , 31 Aralık 2014'e kadar değiştirilecek     |
| HFC-134a (R-134A, 1,1,1,2-tetrafloroetan)                                                          | Toksik değil, yanıcı değil, HCFC-22'den geçiş yapılırken ekipmanlar tekrar kullanılabilir                     | GWP = 1.300 <sup>(3)</sup>                                                                          |
| R-404A:<br>[2]Ağırlıkça %44,0 HFC-125<br>[2]Ağırlıkça %52,0 HFC-143a<br>[2]Ağırlıkça %4,0 HFC-134a | Toksik değil, yanıcı değil, HCFC-22'den geçiş yapılırken ekipmanlar tekrar kullanılabilir                     | GWP = 3.784 <sup>(3)</sup>                                                                          |
| R-410A:<br>[2]Ağırlıkça %50,0 HFC-32<br>[2]Ağırlıkça %50,0 HFC-125                                 | Toksik değil, yanıcı değil, zeotropik karışım (ancak çok küçük sıcaklık kayması)                              | GWP = 1.975 <sup>(3)</sup>                                                                          |
| R-422A:<br>[2]Ağırlıkça %85,1 HFC-125<br>[2]Ağırlıkça %11,5 HFC-134a<br>[2]Ağırlıkça %3,4 R-600a   | Toksik değil, yanıcı değil, HCFC-22'den geçiş yapılırken ekipmanlar tekrar kullanılabilir                     | GWP = 3.043 <sup>(3)</sup>                                                                          |
| R-507A:<br>[2]Ağırlıkça %50,0 HFC-125<br>[2]Ağırlıkça %50,0 HFC-143a                               | Toksik değil, yanıcı değil, azeotropik karışım, HCFC-22'den geçiş yapılırken ekipmanlar tekrar kullanılabilir | GWP = 3.850 <sup>(3)</sup>                                                                          |
| Su (R-718)                                                                                         | Toksik değil, yanıcı değil, ucuz (buhar sıkıştırılmalı soğutma çevrimi yok), ODP = 0                          | Yüksek kaynama ve donma noktası, dolayısıyla sıvılaştırma için daha yüksek basınçlar gerekir        |

(1) [ 78, Yönetmelik EC/1005/2009 2009 ].

(2) GWP, 100 yıllık bir zaman ufku ile ilişkilendirilerek ifade eder [ 198, WMO 2006 ].

(3) Bileşenlerin ağırlıklı ortalamasından hesaplanmıştır [ 295, Yönetmelik EC/842/2006 2006 ]:

- HFC-32 (diflorometan), GWP = 550 [ 295, Yönetmelik EC/842/2006 2006 ];
- HFC-125 (pentafloroetan), GWP = 3.400 [ 295, Yönetmelik EC/842/2006 2006 ];
- HFC-134a (1,1,1,2-tetrafloroetan), GWP = 1.300 [ 295, Yönetmelik EC/842/2006 2006 ];
- HFC-143a (1,1,1-trifloroetan), GWP = 4.300 [ 295, Yönetmelik EC/842/2006 2006 ];
- R-600A (izobütan), GWP ~ 4 (100 yıllık bir zaman ufku için geçerli dolaylı GWP) [ 152, Linde 2010 ].

Not: GWP = küresel ısınma potansiyeli; ODP = ozon tabakasını inceltme potansiyeli.

Kaynak: [ 57, ÇAK TÇG 2012 ], [ 78, Yönetmelik EC/1005/2009 2009 ], [ 152, Linde 2010 ], [ 198, WMO 2006 ], [ 200, UBA DE 2011 ], [ 270, Orica 2011 ], [ 295, Yönetmelik EC/842/2006 2006 ], [ 296, Euro Chlor 2012 ]

### Elde edilen çevresel faydalar

Bu teknolojinin çevresel faydaları şunları içerir:

- ozon tabakasına zarar veren maddelerin emisyonlarının önlenmesi;
- küresel ısınma potansiyeli yüksek maddelerin emisyonlarının önlenmesi.

### Çevresel performans ve işletme verileri

Stade'deki (Almanya) Dow tesisinde, soğutucu olarak klor kullanılmaktadır [ 199, Bezirksregierung Lüneburg 1997 ].

Melbourne ve Sidney'deki (Avustralya) Orica tesislerinde, klor gazı, -45 °C'de buharlaşan

karbondioksit ile sıvılaştırılır ve karbondioksit,

-52,6 °C doymuş emme sıcaklığında ve 40 °C yoğunlaşma sıcaklığında çalışan bir amonyak soğutma ünitesinde yeniden yoğunlaştırılır. Amonyak ve klor çok reaktif olduğu için tesiste ve soğutma sisteminde fiziksel olarak birbirlerinden ayrılırlar. Amonyak soğutma sistemi, klor sıvılaştırma prosesine soğutma sağlayan bir karbon dioksit termosifon döngüsüne soğutma sağlamak üzere tasarlanmıştır. Termosifon sisteminin avantajı, hareketli parça veya ek enerji girişi olmamasıdır. Soğutma sisteminin fren beygir gücü, ton soğutma başına 4,4 ila 4,5 arasında değişir (ton soğutma başına ~3,3 kW'ye eş değer). Sıvılaştırılmış klor -41 °C'de ve atmosfer basıncında depolanır [ 270, Orica 2011 ].

### Çapraz ortam etkileri

Mevcut bir sıvılaştırma ünitesi değiştirilirse ek ham maddeler ve enerji tüketilir. Diğer bazı çapraz ortam etkileri Tablo 4.26'da listelenmiştir.

### Uygulanabilirlikle ilgili teknik hususlar

Genel olarak, yeni tesislerde ODP = 0 ve GWP < 150 olan maddelerin kullanımına ilişkin herhangi bir teknik kısıtlama yoktur. Mevcut tesisler için, HCFC'lerin/HFC'lerin diğer soğutucu akışkanlarla değiştirilmesi genellikle, özellikle geçiş aşamasında (yani eski sıvılaştırma ünitesi hala çalışır durumdayken yenisi inşa edildiğinde) sıvılaştırma ünitesinin kapsamlı bir şekilde yeniden inşasını gerektirir ve sahadaki sınırlı alan nedeniyle bu mümkün olmayabilir [ 153, Spolchemie 2012 ].

### Ekonomi

Mevcut tesisler için, HCFC'lerden/HFC'lerden klor, su, amonyak veya karbondioksit geçiş, genellikle sıvılaştırma ünitesinin kapsamlı bir şekilde yeniden inşasını gerektirir. Yaklaşık 60 kt/yıl klor kapasiteli bir tesisin maliyetlerinin kabaca birkaç yüz milyon CZK olduğu tahmin edilmiştir (400 milyon CZK 16 milyon EUR'ye eşittir; EUR/CZK = 24,87, para birimi dönüştürme tarihi Mayıs 2012) [ 153, Spolchemie 2012 ].

### Uygulamanın itici gücü

Bu tekniğin uygulanması için itici güç çevre mevzuatıdır.

### Örnek tesisler

- Stade'de (Almanya) Dow, klor kapasitesi 1.585 kt/yıl, soğutucu olarak klor kullanımı [ 199, Bezirksregierung Lüneburg 1997 ];
- Melbourne'de (Avustralya) Orica, 31 kt/yıl klor kapasitesi, soğutucu olarak karbondioksit ve amonyak kullanımı [ 238, Clews 2001 ];
- Sidney'de (Avustralya) Orica, 31 kt/yıl klor kapasitesi, soğutucu olarak karbondioksit ve amonyak kullanımı [ 238, Clews 2001 ];
- Bergen op Zoom'da (Hollanda) SABIC, klor kapasitesi 89 kt/yıl, soğutucu olarak amonyak ve karbondioksit kullanımı [ 57, CAK TÇG 2012 ];
- Torrelavega'da (İspanya) Solvay, klor kapasitesi 63 kt/yıl, soğutucu olarak amonyak ve karbondioksit kullanımı [ 57, CAK TÇG 2012 ];
- Gendorf'ta (Almanya) Vinnolit, klor kapasitesi 180 kt/yıl, soğutucu olarak su kullanımı [ 57, CAK TÇG 2012 ].

### Referans literatür

[ 57, CAK TÇG 2012 ], [ 78, Yönetmelik EC/1005/2009 2009 ], [ 152, Linde 2010 ], [ 153, Spolchemie 2012 ], [ 198, WMO 2006 ], [ 199, Bezirksregierung Lüneburg 1997 ], [ 200, UBA DE 2011 ], [ 238, Clews 2001 ], [ 270, Orica 2011 ], [ 295, Yönetmelik EC/842/2006 2006 ]

### 4.3.6 Su emisyonlarını azaltma teknikleri

#### 4.3.6.1 Sülfat emisyonlarını azaltma teknikleri

##### 4.3.6.1.1 Genel bakış

Aşağıdaki Bölüm 4.3.6.2.2'de açıklanan tekniğe ek olarak, klor kurutmasından elde edilen kullanılmış sülfürik asidin geri dönüştürülmesi veya yeniden kullanılması (Bölüm 4.3.7) ve serbest klor emisyonlarını azaltmak için kükürt içermeyen indirgeyici maddelerin kullanılması (Bölüm 4.3.6.3.3 ila 4.3.6.3.6 arasındaki bölümler) sülfat emisyonlarını da azaltır.

##### 4.3.6.1.2 Sodyum sülfatın kristalleştirilmesi

###### Açıklama

Bu teknik, membran hücreli tesislerde tuzlu su saflaştırmasından ve diyafram hücreli tesislerde kostik soda buharlaştırıcılarından sodyum sülfatın kristalleştirilmesini ve geri kazanılmasını içerir.

###### Teknik açıklama

Kristalleşmenin genel bir tanımı CWW MET-Ref'de bulunabilir [ 124, EC 2003 ].

Tuzlu sudaki sülfat derişimi, kullanılan tuzun kalitesine bağlıdır ve anotlara ve membranlara zarar vermemek için dikkatli bir şekilde kontrol edilmelidir (Bölüm 3.4.3.3.2 ve Tablo 2.4). Bu genellikle tuzlu suyun bir kısmının tahliye edilmesiyle (bazen derişik bir akış üretmek için nano-filtreleme kullanılarak, bkz. Bölüm 4.3.6.2.2) veya baryum sülfat olarak çökeltme yapılarak gerçekleştirilir. İkinci teknik, tuzlu sudan tamamen giderilmediği takdirde membranlar için zararlı olan pahalı baryum tuzlarının kullanılmasını gerektirir (Bölüm 4.3.6.2.2).

Bu tekniklerine bir alternatifi, saflaştırıldıktan sonra satılabilir bir ürün haline gelen sodyum sülfatın kristalize edilmesidir. Sodyum sülfat, çözeltinin sıcaklığına ve bileşimine bağlı olarak, susuz formu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , dekahidrat  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ , NaCl ile karışık tuz veya NaCl ve NaOH ile karışık tuz olarak kristalize olabilir [ 1, Ullmann's 2006 ], [ 205, Ullmann's 2000 ].

Sodyum sülfatın kristalleştirilmesi, prensipte, tuzlu suyun soğutulması veya fazla suyun buharlaştırılmasıyla gerçekleştirilebilir. Ancak, tükenmiş veya yeniden doyunlaştırılmış tuzlu sudaki sülfat konsantrasyonları, sodyum sülfatın çözünürlük sınırının çok altında olduğundan, kristalleşme başlamadan önce büyük miktarda suyun buharlaştırılması gerekir. Bu nedenle, yalnızca bir ham madde olarak çözelti madenciliğiyle hazırlanmış tuzlu su kullanılıyorsa ve tükenmiş tuzlu su buharlaştırma yoluyla yeniden deriştiriliyorsa veya sodyum sülfat bir nano-filtreleme ünitesinin derişik maddesi gibi derişik bir yan akıştan kristalleştirilebiliyorsa bir seçenek olarak kristalleştirme düşünülebilir ( Bölüm 4.3.6.2.2) [ 127, Eckert 2010 ], [ 293, Euro Chlor 2012 ].

Diyafram hücresi tekniğinde, kostik çözelti bir buharlaştırıcıda deriştiriliyorsa hücre sıvısından saf sodyum sülfat geri kazanılabilir [ 1, Ullmann's 2006 ].

###### Elde edilen çevresel faydalar

Bu tekniğin çevresel faydaları şunları içerir:

- sülfat emisyonlarının azaltılması;
- ham madde ve enerji tüketiminin azaltılması (sodyum sülfat üretmeye yönelik diğer proseslere kıyasla).

### Çevresel performans ve işletme verileri

Bitterfeld'deki (Almanya) AkzoNobel tesisinde, membran hücreleri için bir ham madde olarak çözelti madenciliğiyle hazırlanmış tuzlu su kullanılmaktadır. Seyrelmiş tuzlu su, dört aşamalı bir buharlaştırıcıda yeniden deriştirilir. Sodyum klorür ikinci ve üçüncü aşamalarda kristalleşir ve tuzlu suyun yeniden doyurulması için yeniden kullanılırken, sodyum sülfat dördüncü aşamada kristalleşir ve ardından saflaştırılarak satılır [69, Regierungspräsidium Dessau 1999]. Tesis, 0,72 kg/t yıllık klor kapasitesi düzeyinde yıllık ortalama sülfat emisyonu yükü bildirmektedir [57, CAK TÇG 2012].

### Çapraz ortam etkileri

Sodyum sülfatın kristalleştirilmesi ve saflaştırılması için bazı ham maddeler ve enerji tüketilir. Sodyum sülfatı kristalize etmek için tuzlu su akışının soğutulması ve ardından tuzlu suyun yeniden ısıtılması enerji yoğun bir prosestir. Buharlaştırıcılarla tuzlu suyun yeniden doyurulması da önemli miktarda enerji tüketir.

### Uygulanabilirlikle ilgili teknik hususlar

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

### Ekonomi

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

### Uygulamanın itici gücü

Bu tekniğin uygulanması için itici güçler şunları içerir:

- ekipmanları korumak için tuzlu sudan sülfatın giderilmesi gerekliliği;
- satılabilir bir yan ürünün üretilmesi.

### Örnek tesisler

- Bitterfeld'de (Almanya) AkzoNobel, klor kapasitesi 99 kt/yıl

### Referans literatür

[1, Ullmann's 2006], [57, CAK TÇG 2012], [69, Regierungspräsidium Dessau 1999], [127, Eckert 2010], [205, Ullmann's 2000]

## 4.3.6.2 Klorür emisyonlarını azaltma teknikleri

### 4.3.6.2.1 Genel bakış

Aşağıdaki Bölüm 4.3.6.2.2'de açıklanan tekniğe ek olarak, tuz tüketimini azaltmaya (Bölüm 4.3.2.1.3), su tüketimini azaltmaya (Bölüm 4.3.2.2) ve klorat emisyonlarını azaltmaya (Bölüm 4.3.6.4) yönelik birkaç teknik, klorür emisyonlarını azaltır.

### 4.3.6.2.2 Nano-filtreleme

#### Açıklama

Tuzlu su devridaim sistemi olan klor-alkali tesislerinde sülfat oluşur ve bunun giderilmesi gerekir (Tablo 2.4 ve Bölüm 3.4.3.3.2). Bu, en yaygın olarak, tuzlu suyun bir kısmının tahliye edilmesi veya daha nadiren baryum sülfatın çökertilmesiyle gerçekleştirilir. Alternatif olarak, tuzlu su tahliyesinde sülfatı derişik hale getirmek için nano-filtreleme kullanılabilir; bu sayede 1) atık su miktarı ve klorür emisyonu yükleri azaltılır ya da 2) baryum tuzlarının kullanımı önlenir. Nano-filtreleme, yaklaşık 1 nm'lik gözeneklere sahip membranların kullanıldığı özel bir membran filtreleme türüdür.

### Teknik açıklama

Nano-filtrelemenin genel bir tanımı CWW MET-Ref'de bulunabilir [124, EC 2003].

Nano-filtreleme ünitesine girmeden önce, seyreliş tuzlu su, membranların uzun vadeli performansını garanti etmek için pH ayarlaması, soğutma, artık klorun uzaklaştırılması ve filtreleme ile ön işleme tabi tutulur. Ön işleme tabi tutulan tuzlu su daha sonra çapraz akış modunda çalışan ve genellikle birkaç aşamadan oluşan filtreleme ünitesine yüksek basınçta beslenir. Nano-filtreleme membranı, sülfat gibi çok değerlikli anyonları seçici olarak reddeden yüklü gruplara sahiptir. Öte yandan, besleme tuzlu suyundan gelen klorür ve klorat gibi tek değerlikli iyonik türler, membrandan geçerek sülfatı düşük olan süzünüye geçer. Her aşamadan süzünü toplanır ve tuzlu su yeniden doyunlaştırma ünitesinde yeniden dolaşıma sokulur. Su ve NaCl membrandan geçerken, tuzlu suyun kalan kısmı sülfat açısından zenginleşir ve birkaç aşamadan sonra 100 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ten fazla nihai bir konsantrasyona ulaşır. Nihai derişimde sülfat konsantrasyonu yüksek olduğı için, tuzlu sudan çok düşük bir miktar tahliye edilir ve bu da düşük klorür emisyonlarına neden olur [125, Aker Chemetics 2010]. Derişimdeki sülfat, katı Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> olarak kristalleştirilebilir [127, Eckert 2010].

### Elde edilen çevresel faydalar

Bu tekniğin çevresel faydaları şunları içerir:

- tuzlu su tahliye hızı sülfat konsantrasyonuna göre belirleniyorsa, klorür emisyonlarının azaltılması;
- tuzlu su tahliye hızı sülfat konsantrasyonuna göre belirleniyorsa, tuz, su ve yardımcı malzeme tüketiminin azaltılması;
- toksik baryum bileşiklerinin kullanımından kaçınılması;
- baryum sülfat içeren atık oluşumunun önlenmesi.

### Çevresel performans ve işletme verileri

Bir üreticiye göre, nano-filtreleme üniteleri genellikle nihai derişimde > 100 mg/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunu karşılayacak şekilde tasarlanmıştır [127, Eckert 2010].

Tuzlu su tahliye yöntemiyle karşılaştırıldığında, tahliye hızı sülfat konsantrasyonuna göre belirlenirse, tahliye akışının hacimsel debisi %90'a kadar azaltılabilir ve böylece bu proses adımıdan kaynaklanan klorür emisyonu yükleri aynı oranda azalır. Ham maddenin sülfat içeriğine bağlı olarak toplam tuz tüketimi %20 veya daha fazla azaltılabilir. Mineralleri giderilmiş su tüketimi de azalır. Azalan tuz tüketimi, tuzlu sudaki kalsiyum ve magnezyum gibi safsızlıkların seviyelerinin azalmasına yol açar; bu da birincil tuzlu su arıtması sırasında yardımcı malzemelerin tüketimini azaltır.

Baryum çökeltme yöntemiyle karşılaştırıldığında, nano-filtreleme, toksik baryum tuzlarının kullanılması ve baryum sülfat çamurunun bertaraf edilmesi ihtiyacını ortadan kaldırır. Ayrıca, tuzlu sudaki sülfat olarak çökelmeyen baryum safsızlıkları, membran hücrelerindeki membranlara zarar vererek, kullanım ömürlerinin kısalmasına ve enerji tüketiminin artmasına neden olabilir (Tablo 2.4) [125, Aker Chemetics 2010]. Bu açıdan, bir membran tedarikçisi baryumun (artı iyodin) hücre voltajı üzerinde en kötü etkiye sahip tuzlu su safsızlığı olduğunu bildirmiştir [72, Nishio 2011]. Ancak, baryumla ilgili membran spesifikasyonları, sülfat çökeltme aşamasının ve ikincil tuzlu su arıtımının (iyon değişimi) uygun bir tasarımı ve işletimiyle de karşılanabilir [216, O'Brien ve diğ. 2005, Bölüm 7.5.5.1 ve 7.5.7.2B].

İlk tam ölçekli nano-filtreleme sistemi 1997 yılında faaliyete geçmiştir. O zamandan beri, dünya çapında 70'den fazla sistem kurulmuştur. Nano-filtreleme membranlarının ömrü genellikle 18 ayı aşmaktadır. Yüksek basınçlı pompa(lar) için gerekli güç 20 ila 150 kW arasında değişir [127, Eckert 2010].

Jemeppe'deki (Belçika) Solvic klor-alkali tesisinde 2004 yılında 190 kg/s sülfat giderme kapasitesine sahip bir nano-filtreleme ünitesi devreye alındı. Sülfat, yaklaşık 40 bar'da yaklaşık 70 g/l'ye kadar üç adımda deriştirilir. Enerji tüketimi



yaklaşık 5 kWh/üretilen t klor düzeyindedir. Pahalı membranların ömrü bir ila iki yıldır. Gelen tuzlu suyun saflığı nedeniyle geri yıkamaya gerek yoktur. Su ile durulama sadece tesisin durdurulması durumunda uygulanır [ 34, Solvay 2010 ].

### Çapraz ortam etkileri

Nano-filtreleme ünitelerinin üretimi için bir miktar ham madde ve enerji tüketilmektedir. Çalışma sırasında yüksek basınçlı pompalar için elektrik tüketilir. Baryum tuzlarıyla çökeltme yoluyla sülfat giderimi yöntemiyle karşılaştırıldığında, suya salınan sülfat emisyonları daha yüksektir.

### Uygulanabilirlikle ilgili teknik hususlar

Bu teknik, tuzlu su devridaim sistemi olan yeni ve mevcut membran hücreli tesislerde uygulanabilir. Diyafram hücreli tesisler tuzlu su devridaimi yapmaz ve sülfat genellikle kostik deriştirme sırasında uzaklaştırılır.

Tuzlu su tahliye hızı sülfat dışındaki safsızlıkların (örneğin klorat, silika veya iyot) konsantrasyonuna göre belirleniyorsa, nano-filtreleme bu hızı düşürmez.

### Ekonomi

Yatırım maliyetleri, tuzun sülfat içeriği ve yıllık klor kapasitesi gibi tesise özgü faktörlere bağlıdır. İşletme maliyetleri çoğunlukla pompaların elektrik tüketimi ve membranların değiştirilmesi ile ilgilidir [ 127, Eckert 2010 ]. Daha detaylı rakamlar mevcut değildir.

Nano-filtreleme kullanımı, 1) tuz, mineralleri giderilmiş su ve yardımcı malzemelerin tüketiminin azalmasından veya 2) pahalı baryum tuzları satın alma ve baryum sülfat çamurlarını bertaraf etme ihtiyacının ortadan kaldırılmasından kaynaklanan önemli tasarruflar sağlar. Bir ekipman tedarikçisi tarafından verilen maliyet tasarrufu örnekleri Tablo 4.27'de özetlenmiştir.

**Tablo 4.27: Tuzlu su tahliyesini veya baryum sülfat çökeltmesi yerine nano-filtreleme uygulayan tesisler için işletme maliyeti tasarrufu örnekleri**

| Tuzlu su tahliyesi yapan tesisler için maliyet tasarrufu               |                                      |                      |                             |                                                                |                      |                                                                    |                      |
|------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|----------------------|-----------------------------|----------------------------------------------------------------|----------------------|--------------------------------------------------------------------|----------------------|
| Membran hücreli tesis kapasitesi                                       |                                      | Tuzun sülfat içeriği | Tuz tüketiminin azaltılması | Azalan tuz tüketimi nedeniyle maliyet tasarrufu <sup>(1)</sup> |                      | Azalan su ve yardımcı malzeme tüketimi nedeniyle maliyet tasarrufu |                      |
| t NaOH/g                                                               | t Cl <sub>2</sub> /yr <sup>(2)</sup> | ağ. %                | %                           | USD/y <sup>(2)</sup>                                           | EUR/y <sup>(3)</sup> | USD/y <sup>(2)</sup>                                               | EUR/y <sup>(3)</sup> |
| 1.000                                                                  | 324.000                              | 0,25                 | 8                           | 1.300.000                                                      | 1.700.000            | 200.000                                                            | 270.000              |
| 500                                                                    | 162.000                              | 0,5                  | 17                          | 1.500.000                                                      | 2.000.000            | 200.000                                                            | 270.000              |
| 200                                                                    | 67.700                               | 0,5                  | 17                          | 600.000                                                        | 800.000              | 90.000                                                             | 120.000              |
| Baryum sülfat çökeltme ünitesine sahip tesisler için maliyet tasarrufu |                                      |                      |                             |                                                                |                      |                                                                    |                      |
| Membran hücreli tesis kapasitesi                                       |                                      | Tuzun sülfat içeriği | BaCl <sub>2</sub> tüketimi  | BaSO çökeltme için işletme maliyetleri                         |                      | İyileştirilmiş enerji verimliliği sayesinde maliyet                |                      |
| t NaOH/g                                                               | t Cl <sub>2</sub> /y <sup>(5)</sup>  | ağ. %                | t/g                         | USD/y <sup>(2)</sup>                                           | EUR/y <sup>(3)</sup> | USD/y <sup>(2)</sup>                                               | EUR/y <sup>(3)</sup> |
| 1.000                                                                  | 324.000                              | 0,25                 | 8                           | 1.500.000                                                      | 2.000.000            | 300.000                                                            | 400.000              |
| 500                                                                    | 162.000                              | 0,5                  | 8                           | 1.500.000                                                      | 2.000.000            | 150.000                                                            | 200.000              |
| 200                                                                    | 67.700                               | 0,5                  | 3,5                         | 625.000                                                        | 830.000              | 60.000                                                             | 80.000               |

(1) Tuz maliyetlerinin 30 USD/t (40 EUR/t'ye eş değer) olduğu varsayılmıştır.  
 (2) Orijinal para birimi.  
 (3) Para birimi dönüştürme tarihi Mayıs 2010 (EUR/USD = 1,3256).  
 (4) Düzgün tasarlanmış ve düzgün işletilen bir baryum sülfat çökeltme ünitesine kıyasla hiçbir enerji tasarrufu beklenemez.  
 (5) 1,128 t NaOH (%100)/üretilen t Cl<sub>2</sub> düzeyinde üretim yapıldığı varsayılmıştır.  
 Kaynak: [ 125, Aker Chemetics 2010 ]

Tasarrufların bir sonucu olarak, tipik geri ödeme süreleri bir ila üç yıl arasında değişmektedir [ 125, Aker Chemetics 2010 ]. Düşük sülfat içeriğine sahip (< ağırlıkça % 0,1) tuzla çalışan tesislerde, nano-filtreleme genellikle ekonomik değildir [ 127, Eckert 2010 ], [ 333, Euro Chlor 2012 ].

Jemeppe'deki (Belçika) Solvic klor-alkali tesisinde, tesis kendi vakum tuzu üretimini azalttığı için iki yıldan az bir geri ödeme süresi bildirilmiştir [ 34, Solvay 2010 ].

#### Uygulamanın itici gücü

Bu tekniğin uygulanması için itici güçler şunları içerir:

- tuz, su ve yardımcı malzemelerin azalan tüketimi nedeniyle işletme maliyetlerinin azaltılması;
- bertaraf edilecek atık miktarının azalması nedeniyle işletme maliyetlerinin azaltılması.

#### Örnek tesisler

- Dünya genelinde 70'den fazla tesis ve Avrupa'da 10'dan fazla tesis [ 126, Lashkari ve Drackett 2011 ];
- Jemeppe'de (Belçika) Solvic, klor kapasitesi 174 kt/yıl.

#### Referans literatür

[ 34, Solvay 2010 ], [ 72, Nishio 2011 ], [ 124, EC 2003 ], [ 125, Aker Chemetics 2010 ], [ 126, Lashkari ve Drackett 2011 ], [ 127, Eckert 2010 ], [ 216, O'Brien ve diğ. 2005 ], [ 333, Euro Chlor 2012 ]

### 4.3.6.3 Serbest klor emisyonlarını azaltma teknikleri

#### 4.3.6.3.1 Genel bakış

Klor-alkali endüstrisi, potansiyel olarak serbest klor içeren atık suyu deşarj eder. Kullanılan analitik yöntem, analitik sonuçta hangi oksitleyici türlerin yer alacağını belirler (Bölüm 4.3.3.5).

Klor ve/veya brom ile temas halinde olan tüm su akışları serbest klor içerebilir. Klor-alkali tesislerinde bu akışlar şunlardan oluşur:

- tuzlu su devresinden tahliye edilen tuzlu su;
- klor gazı soğutmasından gelen kondensat;
- klor soğurma ünitesi tarafından üretilen ağartıcı (sodyum hipoklorit).

Serbest klor aşağıdaki yöntemlerle imha edilebilir [ 192, Euro Chlor 2011 ]:

- kimyasal indirgeme (Bölüm 4.3.6.3.3);
- katalitik ayrıştırma (Bölüm 4.3.6.3.4);
- termal ayrıştırma (Bölüm 4.3.6.3.5);
- asidik ayrıştırma (Bölüm 4.3.6.3.6).

Bazı durumlarda, kimyasal indirgeme ile katalitik sabit yataklı indirgeme gibi tekniklerin birleşimi kullanılır [ 207, Stitt ve diğ. 2001 ], [ 208, Johnson Matthey 2009 ].

#### 4.3.6.3.2 Serbest klor emisyonlarını azaltma tekniklerinin hepsi için ortak hususlar

Aşağıdaki bölümlerde tekrarlardan kaçınmak için, burada serbest klor emisyonlarını azaltmaya yönelik tüm teknikler için ortak hususlar açıklanmaktadır.

##### Teknik açıklama

Serbest klor içeren atık su akışlarının arıtılması, sıyırılmayı ve/veya halojenli organik bileşiklerin oluşumunu önlemek için genellikle kaynağa mümkün olduğunca yakın bir yerde gerçekleştirilir (Bölüm 3.4.3.3.4).

##### Elde edilen çevresel faydalar

Bölüm 4.3.6.3.3 ile

4.3.6.3.6 arasında açıklanan tekniklerin çevresel faydaları, serbest klor emisyonlarının azaltılmasıdır.

##### Çevresel performans ve işletme verileri

Elektroliz ünitesinin çıkışındaki atık sudaki serbest klorun mevcut emisyon seviyeleri Bölüm 3.4.3.3.4'te sunulmuştur.

##### Çapraz ortam etkileri

Emisyonların azaltılması için bazı ekipmanlar, yardımcı malzemeler ve enerji gereklidir. Serbest klorun yok olmasına yol açan tüm reaksiyonlar ekzotermiktir ve dikkatli proses kontrolü gerektirir. Kullanılan tekniğe özgü çapraz ortam etkileri Bölüm 4.3.6.3.3 ile 4.3.6.3.6 arasında açıklanmıştır.

##### Uygulanabilirlikle ilgili teknik hususlar

Genel olarak, serbest klor emisyonlarını azaltmaya yönelik tekniklerin uygulanabilirliği konusunda herhangi bir teknik kısıtlama yoktur. Belirli bir teknik için durum böyle değilse, bu durum Bölüm 4.3.6.3.3 ile 4.3.6.3.6 arasında belirtilmiştir.

##### Uygulamanın itici gücü

Bölüm 4.3.6.3.3 ile

4.3.6.3.6 arasında açıklanan tekniklerin uygulanması için itici güç çevre mevzuatıdır.

##### Örnek tesisler

AB-27 ve EFTA ülkelerindeki hemen hemen tüm mevcut tesisler, klor-alkali ünitesinin çıkışındaki serbest klor konsantrasyonunu azaltmaya yönelik teknikler kullanır.

#### 4.3.6.3.3 Kimyasal indirgeme

##### Açıklama

Bu teknik, serbest klorun karıştırılan tanklarda sülfat ve hidrojen peroksit gibi indirgeyici maddelerle reaksiyona girerek imha edilmesini içerir.

##### Teknik açıklama

Kimyasal indirgemenin genel bir tanımı CWW MET-Ref'de bulunabilir [124, EC 2003].

Serbest kloru imha etmek için kükürt dioksit (SO<sub>2</sub>), sodyum sülfür (Na<sub>2</sub>S), sodyum sülfat (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), sodyum tiyosülfat (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) veya hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) gibi kimyasal indirgeyici maddeler kullanılır. Klor veya hipoklorit, klorüre (Cl<sup>-</sup>) indirgenir. Kimyasal indirgeyici maddenin seçimi maliyet, bulunabilirlik ve kullanım kolaylığı gibi faktörlerden etkilenir. İndirgeyici maddeye bağlı olarak aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelir [2, Le Chlore 2002], [207, Stitt ve diğ. 2001]:



Sodyum sülfid:  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaOCl} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$

Sodyum tiyosülfat:  $2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{NaOCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + \text{NaCl} + 2 \text{NaOH}$

Hidrojen peroksit:  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOCl} \rightarrow \text{O}_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

Kimyasal indirgeyici maddeler ayrıca kloraminler ve bromaminlerle reaksiyona girme avantajına sahiptir.

Serbest klorun tamamen yok edilmesini sağlamak için yeterli kalış süresi ve fazla indirgeyici madde gereklidir [ 17, Hollanda Bakanlığı 1998 ]. Ekzotermik reaksiyonun ısısını kontrol etmek amacıyla, sıcaklığı yaklaşık 50 °C ile sınırlamak için seyreltilmiş çözeltiler kullanılır. Örneğin, soğurulan 1 kg klor azaltmak için 4,45 kg reaktif madde  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  veya 89 kg seyreltilmiş ağırlıkça %5 çözelti gereklidir [ 2, Le Chlore 2002 ].

### Çevresel performans ve işletme verileri

Reaksiyonun verimliliği, kullanılan kimyasalın miktarına ve türüne bağlıdır. Genel olarak, kimyasal indirim, serbest klor konsantrasyonunu < 0,5 mg/l seviyelerine indirebilir [ 3, Euro Chlor 2011 ].

Serbest klorun suya salınan mevcut emisyon seviyeleri Tablo 3.16'da sunulmaktadır. Bildirilen en düşük maksimum derişim < 0,03 mg/l ve en düşük yıllık ortalama derişim 0,02 mg/l'dir. Aralıklar ve yıllık ortalamalar şeklinde bildirilen veriler dikkate alındığında, araştırma kapsamındaki tesislerden kaynaklanan serbest klor emisyonlarının, tesislerin %29'unda normal çalışma sırasında  $\leq 0,1$  mg/l, tesislerin %42'sinde  $\leq 0,2$  mg/l ve tesislerin %52'sinde  $\leq 0,5$  mg/l olduğu tahmin edilebilir [ 57, CAK TÇG 2012 ]. İyi performans gösteren tesislerden alınan örnek veriler Tablo 4.28'de gösterilmektedir.

**Tablo 4.28: 2008-2011 yılları arasında AB-27'de suya salınan serbest klor emisyonları düşük olan klor-alkali tesislerinden örnek veriler**

| Tesis, konumu                                                                                                                                        | mg/l cinsinden derişimler <sup>(1)</sup> | Referans yıl | Referans koşullar                                                                |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|--------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| Bitterfeld'de (Almanya) AkzoNobel                                                                                                                    | < 0,2                                    | 2010         | Periyodik ölçümler, tek seferlik numuneler                                       |
| Gersthofen'de (Almanya) CABB                                                                                                                         | < 0,1                                    | 2009 – 2011  | DPD ve titrasyon ile ölçüm                                                       |
| Borzeşti'de (Romanya) Cimcomplex                                                                                                                     | < ts–0,05                                | 2009         | Günde üç kez ölçüm                                                               |
| Brückl'de (Avusturya) Donau Chemie                                                                                                                   | < 0,03                                   | 2008         | ts = 0,03 mg/l                                                                   |
| Antwerp-Lillo'da (Belçika) Solvin                                                                                                                    | < 0,1                                    | 2008         | Günlük ölçüm                                                                     |
| Râmnicu Vâlcea'da (Romanya) Oltchim                                                                                                                  | < 0,02–0,047                             | 2011         | Günde üç kez ölçüm, ts = 0,02 mg/l, veriler membran hücresi ünitesine ilişkindir |
| Assemini'de (İtalya) Syndial                                                                                                                         | 0,1–0,2                                  | 2009         | BV                                                                               |
| Hrastnik'te (Slovenya) TKI Hrastnik                                                                                                                  | 0,03–0,05                                | 2009         | BV                                                                               |
| <sup>(1)</sup> Veriler, klor-alkali tesisinin çıkışına ilişkindir.<br>Not: ts = tespit sınırı; BV = bilgi verilmedi.<br>Kaynak: [ 57, CAK TÇG 2012 ] |                                          |              |                                                                                  |

Membran hücreli tesisler ve ikincil tuzlu su saflaştırması kullanan diğer tesisler, iyon değişim reçinelerinin zarar görmesini önlemek için tükenmiş tuzlu suyun tamamen kloruz olmasını sağlamalıdır.

(Bölüm 2.5.4). Gerekirse, tuzlu su devresinin (tamamen) kloruzlaştırılması sonrasında tuzlu su tahliye edilir.

### Çapraz ortam etkileri

İndirgeyici maddelerin çoğu dikkatli kullanım gerektirir. Kükürt dioksit toksik olarak sınıflandırılmaktadır. Sodyum sülfür kullanırken, çok toksik hidrojen sülfür oluşumunu önlemek için çözeltinin pH derecesinin dikkatli bir şekilde izlenmesi gerekir. Hidrojen peroksit, konsantrasyonuna bağlı olarak oksitleyici ve tahriş edici/aşındırıcı olabilir [ 76, Yönetmelik EC/1272/2008 2008 ].

Kimyasal indirgeme, klorür oluşumuna ve indirgeyici maddeye bağlı olarak oksid-kükürt bileşiklerinin (örneğin SO<sub>4</sub>

) oluşumuna yol açar. Sodyum sülfür kullanımı, çok ince parçacıklar şeklinde element halindeki kükürt oluşumuna yol açar. Oluşan ürünlerin miktarı, indirgenecek serbest klor miktarına bağlıdır.

Aşırı stokiyometrik dozaj nedeniyle atık sudaki herhangi bir kalıntı indirgeyici madde, atık suyun kimyasal oksijen ihtiyacını (KOİ) artırır [ 17, Hollanda Bakanlığı 1998 ].

### Ekonomi

Serbest klorun geleneksel kimyasal imha maliyeti esas olarak kimyasalların maliyeti ile ilgilidir. İmha edilecek serbest klor miktarı düşük olduğunda, kimyasal imha genellikle en ucuz seçenektir.

Büyük miktarlarda serbest klorun yok edilmesi gerektiğinde (örneğin, ağartıcı imhasında), katalitik veya termal imha daha ekonomik olabilir [ 17, Hollanda Bakanlığı 1998 ].

Hidrojen peroksit ile kimyasal indirgeme için bazı ekonomik veriler Bölüm 4.3.6.3.4'te gösterilmiştir.

### Örnek tesisler

Birçok tesis, atık su akışlarından serbest kloru gidermek için klasik kimyasal indirgeme kullanır.

### Referans literatür

[ 1, Ullmann's 2006 ], [ 2, Le Chlore 2002 ], [ 3, Euro Chlor 2011 ], [ 17, Hollanda Bakanlığı 1998 ], [ 57, CAK TÇG 2012 ], [ 76, Yönetmelik EC/1272/2008 2008 ], [ 124, EC 2003 ], [ 207, Stitt ve diğ. 2001 ]

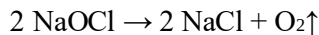
#### 4.3.6.3.4 Katalitik ayrıştırma

##### Açıklama

Bu teknik, nikel, demir veya kobalt bazlı katalizörler kullanılarak serbest klorun klorür ve oksijene dönüştürülmesini içerir. Katalitik ayrıştırma, sabit yataklı reaktörlerde veya bir katalizör bulamacı ile gerçekleştirilebilir.

##### Teknik açıklama

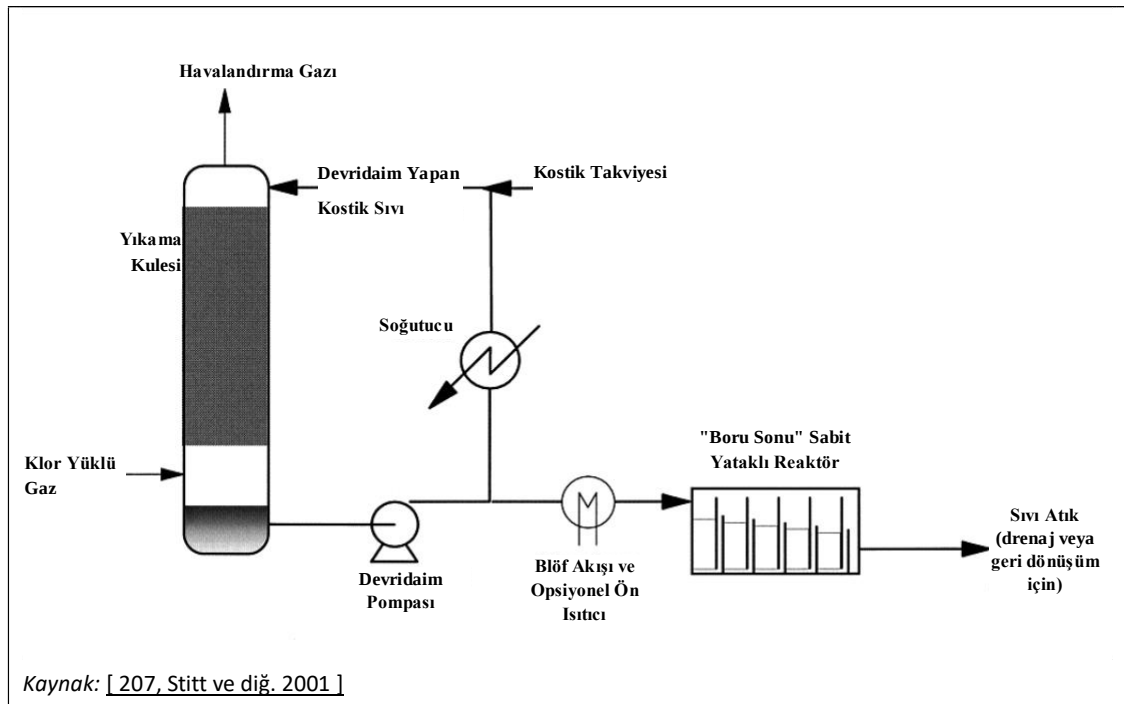
Katalitik ayrıştırma, aşağıdaki genel reaksiyona göre gerçekleşir:



Bu ayrıştırma reaksiyonu, teknik sistemlerde serbest kloru uzaklaştırmak için çok yavaş olsa da genellikle hipoklorit çözeltilerinde meydana gelir. Reaksiyon, metal katalizörler, daha düşük pH değerleri ve daha yüksek sıcaklıklar ile hızlandırılır (Bölüm 2.6.12.2). Koşullara bağlı olarak hipoklorit, klorür ve klorata ayrışabilir (Bölüm 4.3.6.3.5).

Bazı sistemler, karıştırılan veya çalkalanan tanklarda atık suya eklenen nikel, demir veya kobalt bileşiklerinin çözeltilerini kullanan bir katalizör bulamacı ile çalışır [ 208, Johnson Matthey 2009 ]. Metal konsantrasyonları tipik olarak 20 mg/l'dir [ 2, Le Chlore 2002 ]. Çözeltinin yüksek pH değeri, metal iyonlarının hidroksitleri olarak çökmesine neden olur ve bunlar daha sonra uzaklaştırılır ve rejenere edilir. Alternatif olarak, katalizör rejenerasyon aşamasına olan ihtiyacı ortadan kaldırarak, çözünmeyen bir metal bileşiğinin ince bir dispersiyonu kullanılabilir. Her iki durumda da ağır metal emisyonlarından kaçınmak için, üstteki çökeltisiz su boşaltılmadan önce katalizörün çökmesine izin verilmelidir. Katalizörün çökmesiyle birlikte reaksiyon süresi birkaç gün sürer [ 208, Johnson Matthey 2009 ]. Katalizör aktivitesi partiden partiye azalır, ancak bunun katalizörün deaktivasyonundan mı yoksa metal kaybindan mı kaynaklandığı belirsizdir [ 75, COM 2001 ].

Diğer sistemler, katalizör ile sabit yataklı bir reaktör üzerinde çalışır (Şekil 4.8). Kullanılan katalizör, bir alümina destek üzerinde demir ile desteklenen bir nikel oksittir. Reaktörün tasarımı modülerdir. Yer çekiminin gücüyle beslenen hipoklorit çözeltisi, çıkan oksijene göre ters yönde akar [ 206, Denye ve diğ. 1995 ], [ 207, Stitt ve diğ. 2001 ], [ 208, Johnson Matthey 2009 ].



**Şekil 4.8:** Bir klor soğurma ünitesinin blöf akımı üzerine kurulu bir katalitik ayrıştırma sabit yataklı reaktör prosesinin akış diyagramı

Katalitik sabit yataklı ayrıştırma genellikle tek bir boru sonu tekniği olarak kullanılır (Şekil 4.8), ancak kimyasal indirgeme ile de birleştirilebilir. Bu durumda, sabit yataklı reaktörün dışarı akışı ayrıca indirgeyici maddelerle işleme tabi tutulur. Bu teknik tipik olarak, halihazırda kimyasal indirgeme kullanan tesislerin güçlendirilmesi için kullanılır. Diğer bir olasılık, katalitik sabit yataklı ayrıştırmayı klor soğurma ünitesinin sıvı devridaim döngüsüne entegre etmektir. Bu proses seçeneğinin avantajı, devridaim yapan hipokloritin azalması nedeniyle güvenliğin artmasıdır [ 207, Stitt ve diğ. 2001 ], [ 208, Johnson Matthey 2009 ].

Bazı durumlarda, atık suyu reaktörden tuzlu su sistemine geri döndürmek mümkündür. Daha sonra, özellikle membran hücresi tekniği için, klorat ve diğer safsızlıkların derişiminin kontrol edilmesi gerekir. Kostik yıkayıcı devridaim sıvısındaki hipoklorit iyon derişimine ve yıkayıcının kendisindeki sıcaklığa bağlı olarak klor soğurma ünitesinde klorat oluşabilir [ 75, COM 2001 ].

### Çevresel performans ve işletme verileri

Katalitik sabit yataklı bir reaktör ile, ortam basıncında ve 10–60 °C civarındaki sıcaklıklarda 9–14 pH aralığında 150 g/kg'a kadar olan bir hipoklorit çözeltisi, tek geçişte 1 mg/kg'den düşük serbest klor seviyelerine kadar antilabilir. Çıkış derişimi esasen kurulu katalitik yatakların sayısına bağlıdır. Reaktör sabit bir yatak konfigürasyonuna sahip olduğundan, klasik katalitik ayrıştırmanın aksine hiçbir metal emisyonu meydana gelmez. Katalizörün ömrünün birkaç yıl olduğu bildirilmektedir. Bu teknik aynı zamanda hipobromit düzeylerini de azaltır, ancak klorat veya bromat düzeylerini düşürmez. Ayrıca, üretilen oksijen (yani katalizör yüzeyindeki ara atomik oksijen) organik bileşiklerle reaksiyona girerek kimyasal oksijen ihtiyacını (KOİ) azaltabilir [ 75, COM 2001 ], [ 206, Denye ve diğ. 1995 ], [ 208, Johnson Matthey 2009 ].

### Çapraz ortam etkileri

Katalizör bulamacı kullanılan sistemlerde bir ağır metal emisyonu meydana gelir. Sabit yatak konfigürasyonlu sistemlerde, katalizör yatakta sabitlendiğinden ağır metal emisyonu meydana gelmez. Her iki durumda da harcanan katalizörler genellikle geri dönüştürülebilir. Aksi takdirde tehlikeli atık haline gelirler [ 206, Denye ve diğ. 1995 ], [ 208, Johnson Matthey 2009 ].

### Ekonomi

Sabit yataklı katalitik ayrıştırma sisteminin maliyetleri esas olarak arıtılacak serbest klor miktarına bağlı olacaktır. Yeni bir ayrıştırma ünitesi için yatırım maliyetlerinin, yeni bir kimyasal indirgeme ünitesi ile aynı olduğu bildirilmiştir. İşletme maliyetleri çoğunlukla katalizörle bağlantılıdır, ancak gerekirse pompalar için elektriği ve ön ısıtma için buharı da içerir. Bir maliyet örneği Tablo 4.29'da gösterilmektedir [ 208, Johnson Matthey 2009 ]. Arıtmadan önceki akış hızları ve hipoklorit derişimleri, yaklaşık 100 kt/yıl klor kapasitesine sahip bir tesis için tipiktir. Arıtma sonrası hipoklorit derişimi, atık suyun çevreye veya kanalizasyon sistemine deşarjı için çok yüksektir. Bu nedenle atık su, tuzlu su sistemine geri döndürülmezse ek arıtma yapılması gerekir.

**Tablo 4.29: Katalitik sabit yataklı ayrıştırma veya kimyasal indirgeme kullanılarak kısmi hipoklorit imhası için tipik işletme maliyetleri**

| Hipoklorit konsantrasyonu |                 | Akış hızı         | Katalitik sabit yataklı ayrıştırma |                        | Kimyasal indirgeme                                  |                        |
|---------------------------|-----------------|-------------------|------------------------------------|------------------------|-----------------------------------------------------|------------------------|
| Arıtmadan önce            | Arıtmadan sonra |                   | Katalizör için tipik maliyetler    |                        | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> için tipik maliyetler |                        |
| g/kg                      |                 | m <sup>3</sup> /s | GBP/yıl <sup>(1)</sup>             | EUR/yıl <sup>(2)</sup> | GBP/yıl <sup>(1)</sup>                              | EUR/yıl <sup>(2)</sup> |
| 100                       | 1               | 5                 | 80–90                              | 89–100                 | 850–950                                             | 950–1.060              |
| 50                        | 1               | 10                | 90–100                             | 100–111                | 800–900                                             | 890–1.000              |

(1) Orijinal para birimi.  
(2) Para birimi dönüştürme tarihi Mayıs 2009 (EUR/GBP = 0,89875).  
Kaynak: [ 208, Johnson Matthey 2009 ]

### Örnek tesisler

Sabit yataklı katalitik ayrıştırma, 1993'ten beri dünya genelinde yedi klor-alkali tesisinde kurulmuştur [ 258, Johnson Matthey 2011 ]:

- Naoetsu'da (Japonya) Shin-Etsu Chemicals, klor kapasitesi 45 kt/yıl, katalitik ayrıştırma 1993'te faaliyete geçti;
- Sasolburg'da (Güney Afrika) Sasol (eski adıyla Polifin), klor kapasitesi 145 kt/yıl, katalitik ayrıştırma 1994 yılında faaliyete geçti;
- Nagoya'da (Japonya) Mitsui Toatsu, katalitik ayrıştırma 1996 yılında faaliyete geçti;
- Jemeppe'de (Belçika) Solvic, klor kapasitesi 174 kt/yıl, katalitik ayrıştırma 1997'de faaliyete geçti;
- Yeosu'daki (Güney Kore) Hanwha Chemical, 664 kt/yıl klor kapasitesi, katalitik ayrıştırma 2005 yılında faaliyete geçti;



- Yokohama'da (Japonya) Tsurumi Soda, katalitik ayrıştırma 2008'de faaliyete geçti;
- Plaquemine/Louisiana'da (Amerika Birleşik Devletleri) Shintech, klor kapasitesi 418 kt/yıl, katalitik ayrıştırma 2008 ve 2010'da faaliyete geçti (iki ünite).

Yukarıda belirtilen klor-alkali tesislerinin yanı sıra, katalitik sabit yataklı ayrıştırma prosesi, ağartıcı imhasına ihtiyaç duyulan yaklaşık 30 diğer sanayi bölgesinde kurulmuştur [ 258, Johnson Matthey 2011 ].

#### Referans literatür

[ 2, Le Chlore 2002 ], [ 17, Hollanda Bakanlığı 1998 ], [ 75, COM 2001 ], [ 206, Denye ve diğ. 1995 ], [ 207, Stitt ve diğ. 2001 ], [ 208, Johnson Matthey 2009 ], [ 258, Johnson Matthey 2011 ].

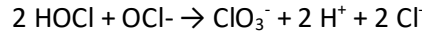
#### 4.3.6.3.5 Termal ayrıştırma

##### Açıklama

Bu teknik, hipokloritin yaklaşık 70 °C'de termal ayrıştırma yoluyla klorür ve klorata dönüştürülmesini içerir. Ortaya çıkan atık su, klorat ve bromat emisyonlarını azaltmak için ek arıtma yapılmasını gerektirir (Bölüm 4.3.6.4).

##### Teknik açıklama

Serbest klorun (özellikle hipoklorit (OCl<sup>-</sup>)) ayrıştırılması, atık suyun pH 6–7'ye asitlendirilmesi ve yaklaşık 70 °C'ye ısıtılmasıyla sağlanabilir. Bu yolla, hipoklorit, genel reaksiyona göre klorat (ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>) ve hidroklorik asit (HCl) oluşturmak üzere reaksiyona girer [ 17, Hollanda Bakanlığı 1998 ]:



##### Çevresel performans ve işletme verileri

Delfzijl'deki (Hollanda) AkzoNobel tesisinde hipokloriti imha etme etkinliği %95 idi. Atık sudaki artık derişimler yine de yüksekti ve numunelerin çoğu 500–2.000 mg/l aralığında serbest klor içeriyordu [ 17, Hollanda Bakanlığı 1998 ].

##### Çapraz ortam etkileri

Termal ayrıştırma, klorat ve hidroklorik asit üretir. Arıtılmış sudaki brom bileşiklerinin miktarına bağlı olarak bromat da oluşabilir.

##### Ekonomi

Büyük miktarlarda serbest klorun yok edilmesi gerektiğinde (örneğin, ağartıcı imhasında), termal imha kimyasal indirgemeden daha ekonomik olabilir [ 17, Hollanda Bakanlığı 1998 ].

##### Örnek tesisler

Serbest klorun termal ayrıştırılması 1999 yılına kadar Delfzijl'deki (Hollanda) AkzoNobel tesisinde uygulanıyordu. AkzoNobel o zamanlar 130 kt/yıl klor kapasiteli diyafram hücreli bir tesisti. Tekniğin kullanımına son verildi çünkü hipoklorit imha ünitesinden düzenli deşarjlar yasaklandı. Tesis daha sonra hipokloriti tuzlu su sistemine geri döndürmeye başladı (Bölüm 4.3.6.3.6) [ 210, Beekman 2001 ].

#### Referans literatür

[ 17, Hollanda Bakanlığı 1998 ], [ 210, Beekman 2001 ]



## 4.3.6.3.6

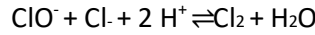
## Asidik ayrıştırma

**Açıklama**

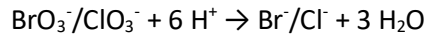
Bu teknik, asitleştirme yoluyla hipokloritin ayrıştırılmasını ve daha sonra klorun açığa çıkması ve geri kazanılmasını içerir. Asidik ayrıştırma ayrı bir reaktörde veya atık suyun tuzlu su sistemine geri döndürülmesiyle gerçekleştirilebilir.

**Teknik açıklama**

Miktarlar düşükse, üretilen hipoklorit, düşük pH seviyesinde tuzlu suya geri dönüştürülebilir (Bölüm 4.3.2.2.3). Aşağıdaki reaksiyon gerçekleşir:



Diyafram hücreli tesislerde, hipokloritin geri dönüşümü, içinde bulunabilecek herhangi bir klorat veya bromatın (örneğin soğurma ünitesindeki yan reaksiyonların bir sonucu olarak, bkz. Bölüm 2.6.12.2) diyaframdan hücrenin katolit bölmesine geçmesi ve orada aşağıdaki genel reaksiyona göre katotta yeni oluşan hidrojen ile indirgenebilmesi gibi ek bir avantaja sahiptir [ 210, Beekman 2001 ]:

**Çevresel performans ve işletme verileri**

1999 yılında Delfzijl'deki (Hollanda) AkzoNobel tesisi hipokloriti klor soğurma ünitesinden tuzlu su beslemesine geri döndürmeye başladı. O zamanlar, tesis diyafram hücreli bir tesisti ve klor soğurma ünitesi diyafram hücrelerinden kostik sıvı ile besleniyordu. Bu nedenle üretilen hipoklorit, daha tipik olan ağırlıkça %18-22 sodyum hidroksit yıkama çözeltisine kıyasla daha düşük bir serbest klor konsantrasyonuna ve daha yüksek bir sodyum klorür konsantrasyonuna sahipti. Üretilen tüm hipoklorit daha sonra geri dönüştürülüyor ve böylece klor soğurma veya hipoklorit imha ünitesinden klorat veya bromat emisyonları tamamen durduruluyordu. Katotta bromat tamamen bromüre indirgenirken, klorat sadece kısmen indirgeniyordu. Bu, hücre sıvısında hafifçe artan bromür ve klorat seviyelerine yol açıyordu, ancak bu biraz daha yüksek klor üretimi (%0,1) ile dengeleniyordu [ 210, Beekman 2001 ].

**Çapraz ortam etkileri**

Bu teknik ek asit tüketimine yol açar.

**Uygulanabilirlikle ilgili teknik hususlar**

Atık suyun tuzlu su devresine geri döndürülme derecesi, tesisin su dengesi ile sınırlıdır. Geri dönüştürülen hipokloritte bulunan safsızlıklar, elektroliz prosesini ve ürünlerin kalitesini etkileyebilir.

**Ekonomi**

Delfzijl'deki (Hollanda) AkzoNobel tesisinde, kimyasal ve katalitik indirgeme ile karşılaştırıldığında asidik ayrıştırmanın en ekonomik çözüm olduğu kanıtlanmıştır. Ek asit için maliyetler yaklaşık 100.000 NLG'ydı (yaklaşık 45.000 EUR) [ 210, Beekman 2001 ].

**Örnek tesisler**

Delfzijl'deki (Hollanda) AkzoNobel, 1999'dan beri asidik ayrıştırma kullanmaktadır. O zamanlar, tesis diyafram hücresi tekniğine dayanıyordu ve 130 kt/yıl klor kapasitesine sahipti.

**Referans literatür**

[ 17, Hollanda Bakanlığı 1998 ], [ 210, Beekman 2001 ]

#### 4.3.6.3.7 Diğer üretim birimlerinde serbest klor içeren atık su akışlarının kullanımı

##### Açıklama

Bu teknik, serbest klor içeren atık su akışlarının diğer üretim birimlerine geri döndürülmesini içerir. Bu bağlamda serbest klorun bildirilen iki kullanımı vardır: Soğutma suyunun arıtılması ve amonyak/amonyum içeren atık suların arıtılması.

##### Teknik açıklama

Serbest klor, kirlenmeyi azaltmak veya önlemek için soğutma suyunda bir biyosit olarak sıklıkla kullanılır [ 109, Avrupa Komisyonu 2001 ]. Klor-alkali tesisinden çıkan serbest klor içeren atık su akışları kullanılarak, işlenmemiş reaktiflerin tüketimi azaltılabilir.

Póvoa de Santa Iria'daki (Portekiz) Solvay tesisinde, klor-alkali tesisinden çıkan atık suda 10 mg/l'lik bir serbest klor kalıntısı seviyesi, sodyum karbonat tesisinden çıkan amonyak/amonyum içeren atık suyu arıtmak için yeniden kullanıldığında korunur [ 110, Euro Chlor 2013 ]. Amonyak/amonyumun klorlama yoluyla uzaklaştırılması Bölüm 4.3.5.3'te açıklanmıştır.

##### Elde edilen çevresel faydalar

Bu tekniğin çevresel faydaları şunları içerir:

- serbest klor emisyonlarının azaltılması;
- ham madde ve enerji tüketiminin genel olarak azaltılması;
- azalan atık su miktarları nedeniyle klorür emisyonlarının genel olarak azaltılması.

##### Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

##### Çapraz ortam etkileri

Bu kalitedeki atık suyu kullanabilen bir saha için ek çapraz ortam etkisi yoktur.

##### Uygulanabilirlikle ilgili teknik hususlar

Bu tekniğin kullanımı, diğer üretim birimlerinde bu kalitedeki atık su akışlarından yararlanabilen sahalarla sınırlıdır.

##### Ekonomi

Azalan ham madde ve enerji tüketimiyle tasarruf sağlanır.

##### Uygulamanın itici gücü

Bu tekniğin uygulanması için itici güç, azalan ham madde ve enerji tüketimi nedeniyle işletme maliyetlerinin azalmasıdır.

##### Örnek tesisler

- Póvoa de Santa Iria'da (Portekiz) Solvay, klor kapasitesi 26 kt/yıl.

##### Referans literatür

[ 109, Avrupa Komisyonu 2001 ], [ 110, Euro Chlor 2013 ]

#### 4.3.6.4 Klorat emisyonlarını azaltma teknikleri

##### 4.3.6.4.1 Genel bakış

Elektroliz hücresinde, hipokloröz asidin anodik oksidasyonu ya da hipokloröz asidin orantısızlaştırılması yoluyla klorat oluşur (Bölüm 2.1). Klorat ayrıca klor soğurma ünitesinde (Bölüm 2.6.12.2) veya serbest klor içeren atık suyun ısıtılması sırasında (Bölüm 4.3.6.3.5) oluşabilir. Bromat, tuzdaki bromür safsızlıklarının seviyesine bağlı olarak aynı mekanizmalarla oluşabilir.

Klorat ve bromat, tuzlu su devridaimi sırasında birikir, ancak elektroliz prosesinde istenmeyen bileşiklerdir, çünkü bunlar ekipmanlara zarar verebilir ve kostik soda kalitesini azaltabilir (Bölüm 3.4.3.3.5). Tuzlu su tahliyesi yoluyla tuzlu su sistemini terk ederler. Serbest klor içeren bu ve diğer atık su akışları genellikle çevreye veya kanalizasyon sistemine deşarj edilmeden önce arıtılır. Ancak, serbest klor seviyelerini azaltan teknikler, klorat veya bromat seviyelerini azaltmaz (Bölüm 4.3.6.3). Klorat ve bromat emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler şunları içerir [ 49, Euro Chlor 2010 ]:

- yüksek performanslı membranlar (Bölüm 4.3.2.3.2);
- yüksek performanslı kaplamalar (Bölüm 4.3.2.3.3);
- yüksek saflıkta tuzlu su (Bölüm 4.3.2.3.4);
- tuzlu su asitleştirme (Bölüm 4.3.6.4.2);
- asidik klorat indirgemesi (Bölüm 4.3.6.4.3);
- katalitik klorat indirgemesi (Bölüm 4.3.6.4.4);
- tuzlu su tahliyesinin diğer üretim birimlerine geri döndürülmesi (Bölüm 4.3.6.4.5).

Tüm bu teknikler prosese entegre tekniklerdir. Klorat oluşumunu azaltmayı, kloratı oluştuktan sonra ayırtırmayı veya üretilen kloratı başka amaçlarla kullanmayı amaçlarlar. Teknikler genellikle kombinasyon halinde kullanılır.

Elektroliz ünitesinin çıkışındaki atık sudaki klorat ve bromatın mevcut emisyon seviyeleri Bölüm 3.4.3.3.5'te sunulmuştur. Daha detaylı bir analizde, araştırma kapsamındaki membran hücreli tesislerden çıkan klorat emisyonlarının, tesislerin %17'sinde  $\leq 100$  g/üretilen t klor, %39'unda  $\leq 200$  g/üretilen t klor, %56'sında  $\leq 300$  g/üretilen t klor, %67'sinde  $\leq 500$  g/üretilen t klor ve %73'ünde  $\leq 1.000$  g/üretilen t klor olduğu görülmüştür [ 57, ÇAK TÇG 2012 ]. İyi performans gösteren tesislerden alınan örnek veriler Bölüm 4.3.6.4.2, 4.3.6.4.3 ve 4.3.6.4.4'de gösterilmiştir.

##### 4.3.6.4.2 Tuzlu suyun asitleştirilmesi

###### Açıklama

Bu teknik, klorat ve bromat oluşumunu azaltmak için elektrolizden önce tuzlu suyun asitleştirilmesini içerir.

###### Teknik açıklama

Bölüm 2.1'deki denklemlerde görüldüğü gibi, pH değeri düşürülerek klorat ve bromat oluşumu azaltılır. Ayrıca oksijen oluşumu da azalır.

Asitleştirme olmadan, membran hücrelerinin anolit bölmesindeki pH değeri, sudaki klorun orantısızlaşması (dismutasyonu) ve hidroksit iyonlarının katolit bölmesinden çıkıp membranın içinden geçmesi (membranın yaşına ve durumuna bağlı olarak hidroksitin yaklaşık %3-7'si membrandan geçer) nedeniyle yaklaşık 4'tür. Asitleştirme sonucunda pH değeri tipik olarak 2 civarına gelir [ 34, Solvay 2010 ].

### Elde edilen çevresel faydalar

Bu teknolojinin çevresel faydaları şunları içerir:

- klorat emisyonlarının azaltılması;
- tuzlu su tahliye hızı klorat konsantrasyonuna göre belirleniyorsa, tahliye edilen tuzlu su miktarlarının azalması nedeniyle klorür emisyonlarının azalması;
- tuzlu su tahliye hızı klorat konsantrasyonuna göre belirleniyorsa, su tüketiminde azalma.

### Çevresel performans ve işletme verileri

Tuzlu su asitleştirme işlemi kullanılarak, sodyum klorat oluşumu, yaklaşık 2-3 kg NaClO<sub>3</sub>/üretilen t Cl<sub>2</sub>'den < 1 kg NaClO<sub>3</sub>/üretilen t Cl<sub>2</sub>'ye düşürülebilir [ 317, Euro Chlor and ANE 2012 ].-Bu, yaklaşık 1,6–2,4 kg ClO<sub>3</sub>/üretilen t Cl<sub>2</sub>'den < 0,8 kg ClO<sub>3</sub>/üretilen t Cl<sub>2</sub>'ye düşüş sağlanacağı anlamına gelir.

gelir.

Tuzlu su asitleştirme kullanan iyi performans gösteren tesislerden alınan örnek veriler Tablo 4.30'da gösterilmektedir.

**Tablo 4.30: 2009-2011 yılları arasında AB-27'de tuzlu su asitleştirme uygulayan ve suya saldıgı klorat emisyonu düşük olan membran hücreli tesislerden örnek veriler**

| Tesis, konumu                            | g/üretilen t klor cinsinden emisyon yükleri <sup>(1)</sup> | Referans yıl | İşletmeye alma yılı | Referans koşullar <sup>(2)</sup>            |
|------------------------------------------|------------------------------------------------------------|--------------|---------------------|---------------------------------------------|
| Delfzijl'de (Hollanda) AkzoNobel         | 104                                                        | 2010         | 2005                | Haftalık ölçüm                              |
| Rotterdam-Botlek'te (Hollanda) AkzoNobel | 135                                                        | 2010         | 2006                | Aylık ölçüm                                 |
| Włocławek'te (Polonya) Anwil             | 16,4 <sup>(3)</sup>                                        | 2009         | 2006                | İyon kromatografisi ile altı ayda bir ölçüm |
| Ludwigshafen'de (Almanya) BASF           | 300                                                        | 2011         | 2003                | İyon kromatografisi ile haftalık ölçüm      |
| Rafnes'de (Norveç) INEOS ChlorVinyls     | 351                                                        | 2011         | 2006                | İyon kromatografisi ile günlük ölçüm        |
| Gendorf'ta (Almanya) Vinnolit            | 270 <sup>(3)</sup>                                         | 2011         | 2009                | Günlük ölçüm                                |
| Knapsack'te (Almanya) Vinnolit           | 270 <sup>(3)</sup>                                         | 2011         | 2009                | Günlük ölçüm                                |

(1) Klor-alkali tesisi çıkışındaki yıllık ortalama değerler.  
(2) Tesislerin yarısı vakum tuzu, diğer yarısı ise kaya tuzu veya çözelti madenciliğiyle hazırlanmış tuzlu su kullanmaktadır.  
(3) Tesiste hem tuzlu su asitleştirme hem de asidik indirgeme kullanılmaktadır (Bölüm 4.3.6.4.3).  
Kaynak: [ 57, CAK TCG 2012 ]

Klor içindeki oksijen derişimi, tuzlu su asitleştirmesi ile hacimce %1,5–2,0'dan hacimce yaklaşık %0,5–1,0'a düşürülebilir [ 317, Euro Chlor ve ANE 2012 ].

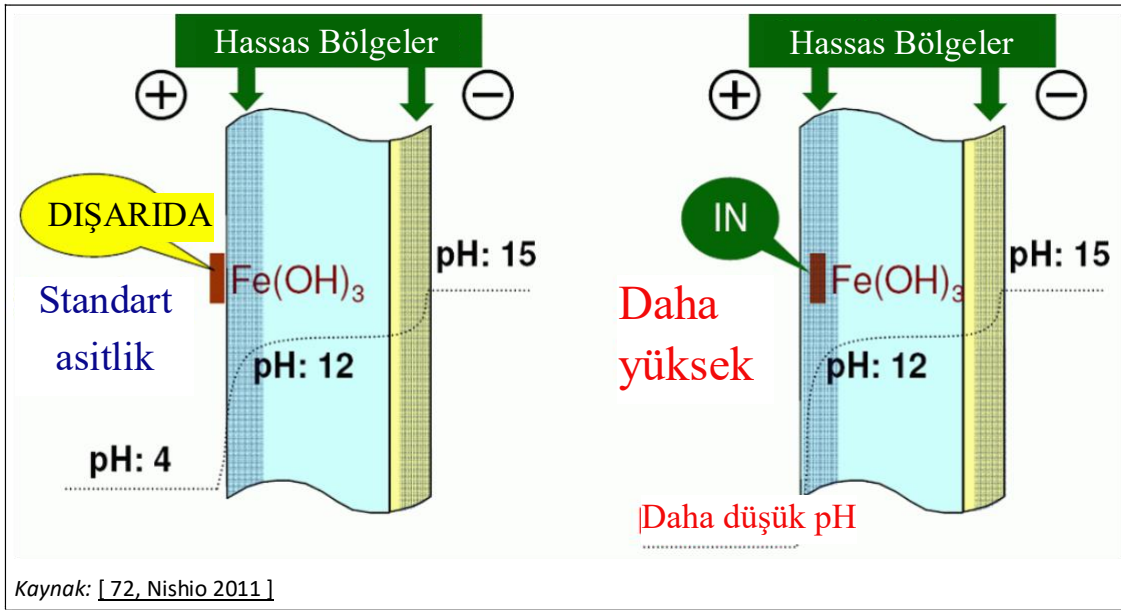
Tuzlu su asitleştirme, genel olarak daha iyi enerji verimliliğine yol açmaz. Tuzlu suyun asitleştirilmesi üzerine hücrelerde daha fazla klor üretildiği doğru olsa da, hidroklorik asidin başka bir yerde üretilmesi veya satın alınması gerekir ve bu da ek enerji tüketimine yol açar [ 216, O'Brien ve diğ. 2005, Bölüm 7.5.6 ], [ 317, Euro Chlor ve ANE 2012 ].

### Çapraz ortam etkileri

pH değerini düşürmek için ek hidroklorik asit tüketilir.

### Uygulanabilirlikle ilgili teknik hususlar

Tuzlu su asitleştirme derecesi, kullanılan ekipmanların (örneğin membranlar ve anotlar) direnciyle sınırlıdır. Membran hücreli tesislerde, sınırlama genellikle membranlar tarafından belirlenir. pH değerinin düşürülmesi, normalde dışarıda yüzeyin yakınında meydana gelecek olan demir ve alüminyum gibi safsızlıkların membranın içinde çökelme riskini artırır (Şekil 4.9). Ayrıca çok düşük pH değerleri membranda geri dönüşü olmayan değişikliklere yol açar [ 34, Solvay 2010 ], [ 72, Nishio 2011 ].



Şekil 4.9: pH değerinin membranlarda demir hidroksit çökelme konumuna etkisi

Tuzlu su asitleştirmesi için hidroklorik asit satın alınırsa, membranlara ve/veya anotlara zarar verebilecek safsızlıkların girmesini önlemek için özen gösterilmelidir [ 317, Euro Chlor ve ANE 2012 ].

### Ekonomi

Hidroklorik asit üretim ünitesi olan bir tesiste, besleme tuzlu suyuna eklenen asit, hücrelerdeki klor verimini artırır, ancak üretilen ekstra klor, hidroklorik asit üretim ünitesine besleme olarak kullanılır ve başka amaçlar için üretilen ekstra klor olmaz. Bu verimsizdir, çünkü ortak ürün olarak üretilen hidrojenin bir kısmı tüketilirken hidroklorik asit brülöründe önemli miktarlarda atık ısı üretilir [ 317, Euro Chlor ve ANE 2012 ].

Hidroklorik asit üretim ünitesi olmayan bir tesiste, ekonomiklik asidin fiyatına bağlıdır. Membran hücreli tesislerde, bu asidin kalitesi yüksek olmalıdır. Maliyetler uygun değilse, bir tesis besleme tuzlu suyunu asitleştirmemeyi seçebilir [ 216, O'Brien ve diğ. 2005, Bölüm 7.5.6 ], [ 317, Euro Chlor ve ANE 2012 ].

### Uygulamanın itici gücü

Bu tekniğin uygulanması için itici güç, ürünlerin kalitesinin iyileştirilmesidir (klorda daha az oksijen, kostikte daha az klorat).

### Örnek tesisler

Klor-alkali tesislerinde tuzlu su asitleştirmesi sıklıkla uygulanmaktadır. Örnek tesisler arasında şunlar yer almaktadır:

- Delfzijl'de (Hollanda) AkzoNobel; klor kapasitesi 121 kt/yıl;
- Rotterdam-Botlek'te (Hollanda) AkzoNobel; klor kapasitesi 637 kt/yıl;
- Włocławek'te (Polonya) Anwil, klor kapasitesi 214 kt/yıl;

- Ludwigshafen'de (Almanya) BASF; membran hücresi ünitesinin klor kapasitesi 385 kt/yıl;
- Rafnes'te (Norveç) INEOS ChlorVinyls; klor kapasitesi 260 kt/yıl;
- Gendorf'ta (Almanya) Vinnolit; klor kapasitesi 180 kt/yıl;
- Knapsack'te (Almanya) Vinnolit; klor kapasitesi 250 kt/yıl.

#### Referans literatür

[ 34, Solvay 2010 ], [ 57, CAK TÇG 2012 ], [ 72, Nishio 2011 ], [ 216, O'Brien ve diğ. 2005 ], [ 317, Euro Chlor ve ANE 2012 ]

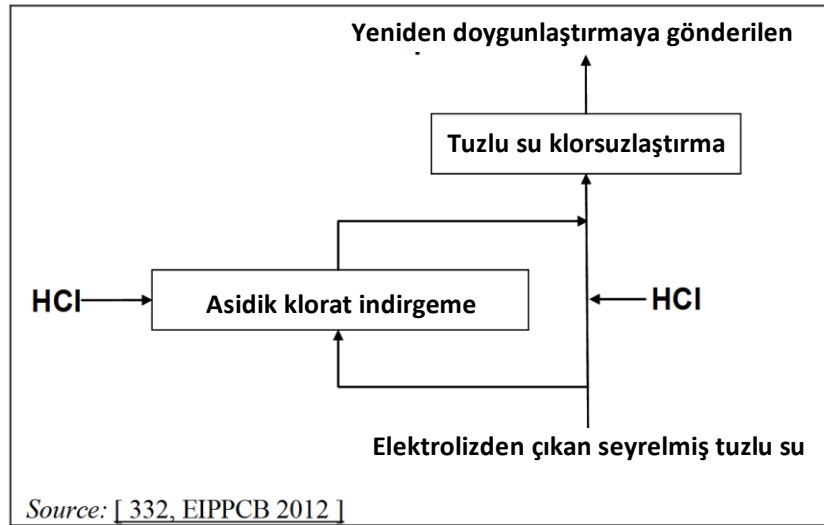
#### 4.3.6.4.3 Asidik indirgeme

##### Açıklama

Bu teknik, 85 °C'den yüksek sıcaklıklarda hidroklorik asit kullanarak kloratın klorla indirgenmesini içerir.

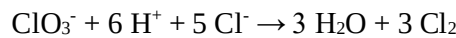
##### Teknik açıklama

Asidik klorat indirgemesi tipik olarak hücreleri terk eden seyrelmiş tuzlu suyun bir yan akışını arıtmak için kullanılır (Şekil 4.10) [ 1, Ullmann's 2006 ].



Şekil 4.10: Asidik klorat indirgeme akış şeması

Reaksiyon sırasında, klorat ve klorür iyonları, vakum altında uzaklaştırılan ve prosese geri döndürülebilen moleküler klorla orantılı (ortak orantılı) hale gelir [ 49, Euro Chlor 2010 ]:



Reaksiyon tipik olarak 85 °C'den yüksek sıcaklıklarda ve 0 pH değerinde (HCl konsantrasyonu > 30 g/l) gerçekleştirilir. Reaktör tasarımı, reaksiyona giren maddelerin gerekli kalma süresi ve aşındırıcı koşullar (sıcaklık, pH değeri, klor) hesaba katılmalıdır. Katalitik klorat indirgeme ile karşılaştırıldığında (Bölüm 4.3.6.4.4), tekniğin uygulanması ve çalıştırılması daha kolaydır [ 34, Solvay 2010 ].

##### Elde edilen çevresel faydalar

Bu tekniğin çevresel faydaları şunları içerir:

- klorat emisyonlarının azaltılması;
- tuzlu su tahliye hızı klorat konsantrasyonuna göre belirleniyorsa, tuz ve su tüketiminde azalma.

- tuzlu su tahliye hızı klorat konsantrasyonuna göre belirleniyorsa, klorür emisyonlarının azalması;

### Çevresel performans ve işletme verileri

Lillo-Antwerp'teki (Belçika) Solvin tesisinde, tükenmiş tuzlu suyun 85 °C'de 1 saat kalma süresiyle 30 g/l derişimde ve 10 m<sup>3</sup>/s akış hızında hidroklorik asit ile işleme tabi tutulmasından sonra %60-70'lik bir klorat azaltma verimliliği elde edilir [ 34, Solvay 2010 ]. Artık klorat seviyeleri tipik olarak 1-2 g/l'dir [ 49, Euro Chlor 2010 ].

Fermoy'daki (İrlanda) MicroBio tesisinde klorat ayrıştırma işlemi, 95–100 °C'de 1,2 m<sup>3</sup>/s akış hızı ve yaklaşık 1 saat kalma süresi ile fazla HCl (25–35 g/l) kullanılarak gerçekleştirilir. İşleme tabi tutulan yan akışın akış hızının toplam akış hızına oranı, membran verimliliğine bağlıdır ve 0,5/8 ila 1,5/8 (%6,3-19) arasında değişebilir. Ayrıştırıcı verimliliği genellikle %90'dan yüksektir. Genel olarak, ayrıştırıcı, eklenen hidroklorik asit miktarı, tuzlu suyun asitleştirilmesi için gerekli olan miktarı önemli ölçüde aşmayacak ve böylece yardımcı malzemelerin (HCl ve NaOH) tüketimini ve ilgili maliyetleri azaltacak şekilde çalıştırılır [ 121, MicroBio 2012 ].

Bu tesisteki tahliye hızı, tuzlu su devresindeki sodyum klorat derişimlerine göre belirlenir. Klorat ayrıştırıcı, tahliye hızının membran verimliliğine bağlı olarak yaklaşık 1.200 l/s'den 200–300 l/s'ye düşürülmesini sağlamaktadır. Bu, tuzlu su tahliyesinden kaynaklanan klorür, sülfat ve klorat emisyon yüklerinde benzer azalmalara yol açmaktadır. 2011 yılında, klorat için ortalama emisyon yükünün yaklaşık 2,3 kg/üretilen t klor olduğu tahmin edilmiştir [ 121, MicroBio 2012 ]. Ancak bu emisyon yükü, asidik indirgeme kullanan diğer iyi performans gösteren tesislere kıyasla hala oldukça yüksektir (Tablo 4.31).

**Tablo 4.31: 2008-2011 yılları arasında AB-27'de asidik indirgeme uygulayan ve suya saldıgı klorat emisyonu düşük olan membran hücreli tesislerden örnek veriler**

| Tesis, konumu                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | g/üretilen t klor cinsinden emisyon yükleri <sup>(1)</sup> | Referans yıl | İşletmeye alma yılı | Referans koşullar <sup>(2)</sup>            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|--------------|---------------------|---------------------------------------------|
| Włocławek'te (Polonya) Anwil                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 16,4 <sup>(3)</sup>                                        | 2009         | 2006                | İyon kromatografisi ile altı ayda bir ölçüm |
| Brückl'de (Avusturya) Donau Chemie                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 500                                                        | 2008         | 1999                | Tahmini/hesaplanan değer                    |
| Gendorf'ta (Almanya) Vinnolit                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 270 <sup>(3)</sup>                                         | 2011         | 2009                | Günlük ölçüm                                |
| Knapsack'te (Almanya) Vinnolit                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 270 <sup>(3)</sup>                                         | 2011         | 2009                | Günlük ölçüm                                |
| Burghausen'de (Almanya) Wacker                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 30                                                         | 2009         | 2000                | Tahmini/hesaplanan değer; ts = 0,1 g/l      |
| <p>(1) Klor-alkali tesisi çıkışındaki yıllık ortalama değerler.</p> <p>(2) Tesislerin çoğu kaya tuzu veya çözelti madenciliğiyle hazırlanmış tuzlu su kullanır.</p> <p>(3) Tesis hem tuzlu su asitleştirme hem de asidik indirgeme kullanır (Bölüm 4.3.6.4.3).</p> <p>Not: ts = tespit sınırı.</p> <p>Kaynak: [ 57, CAK TÇG 2012 ]</p> |                                                            |              |                     |                                             |

### Çapraz ortam etkileri

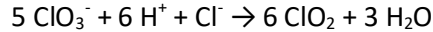
Reaktörün inşası için bir miktar ham madde ve enerji tüketilmektedir.

Çalışma sırasında, reaktörün ısıtılması için buhar gerekli olabilir ve reaksiyon için hidroklorik asit tüketilir. Ayrıca, birincil tuzlu su arıtımı için gerekli olan reaktör çıkış suyunun



nötralizasyonu için sodyum hidroksit ihtiyacı duyulur. Bu sodyum hidroksit tüketimini azaltmak için, reaktörden ayrılan arıtılmış tuzlu su, maksimum HCl fazlasını yeniden kullanmak için klorsuzlaştırma ünitesine gönderilir (Şekil 4.10) [ 34, Solvay 2010 ]. Yan akışın akış hızının seyrelmiş tuzlu suyun akış hızına oranına bağlı olarak, tuzlu su klorsuzlaştırma adımı için gerekli olandan daha fazla hidroklorik asit eklemek gerekli olmayabilir. Bu durumda, ek sodyum hidroksit tüketimi de olmaz. Buhar kullanımı da gerekli olmayabilir. Örneğin, 1998'den 2007'ye kadar Vestolit'in birleşik cıva/membran hücreli tesisinde ek bir hidroklorik asit, sodyum hidroksit veya buhar tüketimi olmaksızın asidik klorat indirgemesi uygulanmıştır [ 316, Euro Chlor 2012 ].

Bir yan reaksiyonda klor dioksit oluşabilir ve gaz halindeki reaktör çıkış suyunun ek bir arıtımını gerektirebilir (Bölüm 4.3.5.2) [ 34, Solvay 2010 ], [ 192, Euro Chlor 2011 ], [ 216, O'Brien ve diğ. 2005, Bölüm 7.5.9.4 ]:



### Uygulanabilirlikle ilgili teknik hususlar

Genel olarak, bu tekniğin uygulanabilirliğine ilişkin herhangi bir teknik kısıtlama yoktur. Diyafram hücreli tesisler tuzlu su devridaimi yapmaz ve bu nedenle asidik klorat indirgeme kullanmaz. Elektroliz sırasında üretilen herhangi bir klorat, kostik sıvı ile prosesi terk eder.

### Ekonomi

Fermoy'daki (İrlanda) MicroBio tesisinde, maksimum 1.800 l/s kapasiteli klorat ayrıştırıcısı için yatırım maliyetleri 2003/2004'te 0,12 milyon EUR idi (ekipman ve proses kontrolü dahil, tasarım, kurulum ve işletmeye alma hariç). İşletme maliyetleri esas olarak hidroklorik asit ve buhar tüketiminden kaynaklanırken, tasarruflar azaltılmış tuz tüketiminden ve ayrıştırıcıda klor üretiminden kaynaklanmaktadır. Basit geri ödeme süresi yaklaşık 1,5 yıldır [ 121, MicroBio 2012 ].

Tek geçişli tuzlu su sistemlerine sahip tesislerde asidik indirgeme, eğer tükenmiş tuzlu su bütünüyle arıtılacaksa, büyük bir reaktör için önemli bir yatırım gerektirecektir.

### Uygulamanın itici gücü

Bu tekniğin uygulanması için itici güçler şunları içerir:

- ürün kalitesinin iyileştirilmesi (kostikte daha az klorat);
- tuzlu su tahliye hızı klorat konsantrasyonuna göre belirleniyorsa, tuz ve su tüketimiyle ilgili maliyetlerde azalma.
- çevre mevzuatı.

### Örnek tesisler

Asidik klorat indirgemesi birçok membran hücreli tesis tarafından kullanılır. Örnek tesisler arasında şunlar yer almaktadır:

- Włocławek'te (Polonya) Anwil, klor kapasitesi 214 kt/yıl;
- Brückl'de (Avusturya) Donau Chemie, klor kapasitesi 70 kt/yıl;
- Fermoy'da (İrlanda) MicroBio, klor kapasitesi 9 kt/yıl;
- Antwerp-Lillo'da (Belçika) Solvin, klor kapasitesi 350 kt/yıl;
- Marl'da (Almanya) Vestolit, 1998'den 2007'ye kadar asidik klorat indirgeme uygulanmıştır, o tarihteki klor kapasitesi 216 kt/yıl.
- Gendorf'ta (Almanya) Vinnolit; klor kapasitesi 180 kt/yıl;
- Knapsack'te (Almanya) Vinnolit; klor kapasitesi 250 kt/yıl;
- Burghausen'de (Almanya) Wacker Chemie, klor kapasitesi 50 kt/yıl.

### Referans literatür

[ 1, Ullmann's 2006 ], [ 34, Solvay 2010 ], [ 49, Euro Chlor 2010 ], [ 57, CAK TÇG 2012 ], [ 121, MicroBio 2012 ], [ 192, Euro Chlor 2011 ], [ 216, O'Brien ve diğ. 2005 ], [ 316, Euro Chlor 2012 ]



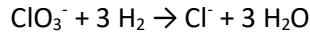
#### 4.3.6.4.4 Katalitik indirgeme

##### Açıklama

Bu teknik, üç fazlı bir reaksiyonda hidrojen ve bir rodyum katalizörü kullanılarak basınçlı bir damlama yataklı reaktörde kloratın klorüre ve bromatın bromüre indirgenmesini içerir.

##### Teknik açıklama

Asidik klorat indirgemesine (Bölüm 4.3.6.4.3) benzer şekilde, katalitik klorat indirgemesi tipik olarak hücreleri terk eden tükenmiş tuzlu suyun bir yan akışını arıtmak için kullanılır. Klorat, bir aktif karbon taşıyıcı üzerinde bir rodyum metal katalizörün varlığında hidrojen ile reaksiyon sonucunda klorüre indirgenir [ 34, Solvay 2010 ], [ 49, Euro Chlor 2010 ]:



Reaksiyon, bir gaz (hidrojen), bir sıvı (tuzlu su) ve bir katı (katalizör) varlığında basınçlı bir damlama yataklı reaktörde meydana gelir. Hidrojen fazladan kullanılır ve ekzotermik reaksiyon sırasında üretilen ısı tuzlu su ile uzaklaştırılır [ 34, Solvay 2010 ].

Teknik, nötralizasyon için büyük miktarlarda sodyum hidroksit gerektirmeme gibi bir avantaja sahiptir. Hidrojen de klor-alkali tesislerinde kolayca bulunur. Ancak, tekniğin çalıştırılması asidik klorat indirgemesinden daha zordur (Bölüm 4.3.6.4.3). Katalizör, yüksek sıcaklıklar, sık çalıştırma ve durdurma işlemleri, yüksek klorat konsantrasyonları ve tuzlu su varlığında indirgeyici atmosferin olmaması nedeniyle yok olabilir. Bu nedenle reaktörün çalıştırılması, hidrojen eklenmeden önce oksijensiz bir atmosferde gerçekleştirilir ve reaktörün durdurulması, hidrojeni çıkarmadan önce mineralleri giderilmiş su ile durulamayı içerir [ 34, Solvay 2010 ].

Katalitik klorat indirgemeli ilk reaktör 2001'de işletmeye alınmıştır [ 49, Euro Chlor 2010 ].

##### Elde edilen çevresel faydalar

Bu tekniğin çevresel faydaları şunları içerir:

- klorat emisyonlarının azaltılması;
- tuzlu su tahliye hızı klorat konsantrasyonuna göre belirleniyorsa, tuz ve su tüketiminde azalma.
- tuzlu su tahliye hızı klorat konsantrasyonuna göre belirleniyorsa, klorür emisyonlarının azalması;

##### Çevresel performans ve işletme verileri

İndirgemenin verimliliği tipik olarak %99,6-99,8 aralığında olup, girişte yaklaşık 5.000 mg/l klorat konsantrasyonu ve çıkışta 10-20 mg/l klorat konsantrasyonu görülür. Ancak, giriş konsantrasyonu daha düşükse (örneğin 800 mg/l), çıkış konsantrasyonu 10-20 mg/l'de kalır ve verimlilik %97,5-98,8'e düşer [ 34, Solvay 2010 ].

Tuzlu suda bulunan herhangi bir bromat benzer şekilde bromüre indirgenir ve indirgeme verimliliği kloratta olduğundan daha iyidir [ 34, Solvay 2010 ].

2008'de Jemeppe'deki (Belçika) Solvic tesisi, klor-alkali tesisinin çıkışında klorat için yıllık ortalama 0,92 g/t emisyon yükü bildirmiştir [ 57, CAK TÇG 2012 ].

##### Çapraz ortam etkileri

Reaktörün inşası ve işletilmesi için bir miktar ham madde ve enerji tüketilmektedir. Katalitik klorat indirgemesi için kullanılan hidrojen başka amaçlar için kullanılamaz.

### Uygulanabilirlikle ilgili teknik hususlar

Bu tekniğin uygulanabilirliği konusunda herhangi bir kısıtlama yoktur. Diyafram hücreli tesisler tuzlu su devridaimi yapmaz ve bu nedenle katalitik klorat indirgeme kullanmaz. Elektroliz sırasında üretilen herhangi bir klorat, kostik sıvı ile prosesi terk eder.

### Ekonomi

Tek geçişli tuzlu su sistemlerine sahip tesislerde katalitik indirgeme, eğer seyrelmiş tuzlu su bütünüyle arıtılacaksa, büyük bir reaktör için önemli bir yatırım gerektirecektir.

### Uygulamanın itici gücü

Bu tekniğin uygulanması için itici güçler şunları içerir:

- ürün kalitesinin iyileştirilmesi (kostikte daha az klorat);
- tuzlu su tahliye hızı klorat konsantrasyonuna göre belirleniyorsa, tuz ve su tüketimiyle ilgili maliyetlerde azalma.
- çevre mevzuatı.

### Örnek tesisler

- Antwerp-Lillo'da (Belçika) Solvin, klor kapasitesi 350 kt/yıl;
- Jemeppe'de (Belçika) Solvic, klor kapasitesi 174 kt/yıl;
- Rosignano'da (İtalya) Solvay, klor kapasitesi 150 kt/yıl;
- Tavaux'da (Fransa) Solvay, klor kapasitesi 360 kt/yıl.

### Referans literatür

[ 34, Solvay 2010 ], [ 49, Euro Chlor 2010 ], [ 57, CAK TÇG 2012 ]

#### 4.3.6.4.5 Diğer üretim birimlerinde klorat içeren atık su akışlarının kullanımı

### Açıklama

Bu teknik, klor-alkali tesisinden çıkan klorat içeren atık su akışlarının diğer üretim birimlerine geri döndürülmesini içerir. Bu tekniğin yaygın bir uygulaması, tahliye edilen tuzlu suyun sodyum klorat üretimi için geri döndürülmesidir.

### Teknik açıklama

Sodyum klorat esas olarak, kağıt hamuru ve kağıt endüstrisinde ağartıcı madde olarak kullanılan klor dioksit üretmek için kullanılır. Sodyum klorat üretimi, anottan gelen klorun, sodyum klorata dönüştürülen sodyum hipoklorit üretmek için katottan gelen sodyum hidroksitle birleştiği pH koşulları altında tuzlu suyun elektrolizine dayanır. İlgili reaksiyonlar, klor-alkali elektroliz hücrelerinde yan reaksiyonlar olarak meydana gelenlerle aynıdır (Bölüm 2.1). Elektrolizi takiben, hipokloritin klorata dönüşümünü tamamlamak için hücre sıvısı tanklarda depolanır. Sodyum klorat, hücre sıvısından bir kristalleştirme ünitesinde deriştirilerek ve ardından yıkama yapılarak elde edilir. Ana sıvı ve yıkama sıvıları, katı tuz veya buharlaştırma kullanılarak yeniden deriştirilir ve tuzlu su devresine geri döndürülür [ 209, COM 2007 ].

Bir klor-alkali elektroliz ünitesinden tahliye edilen tuzlu suyun bir sodyum klorat üretim ünitesinin tuzlu su sistemine geri döndürülmesiyle, istenmeyen bir madde olarak üretilen klorat satılabilir bir ürüne dönüştürülür. Klor-alkali ünitesinden tahliye edilen tuzlu suda bulunan bromat, kristalize sodyum klorat veya sodyum klorat ünitesinden tuzlu su tahliyesi ile birlikte sahayı terk edecektir.

### Elde edilen çevresel faydalar

Bu tekniğin çevresel faydaları şunları içerir:

- klorat emisyonlarının azaltılması;
- ham madde ve enerji tüketiminin genel olarak azaltılması;
- azaltılan tuzlu su tahliye miktarları nedeniyle klorür emisyonlarının genel olarak azaltılması.

### Çevresel performans ve işletme verileri

Hernani'deki (İspanya) Electroquímica de Hernani tesisinde ve Joutseno'daki (Finlandiya) Kemira tesisinde, membran hücreli klor-alkali ünitesinden çıkan tuzlu su tahliyesi tamamen sodyum klorat üretim ünitesine geri döndürülür [ 57, CAK TÇG 2012 ].

### Çapraz ortam etkileri

Hem klor hem de sodyum klorat üreten bir saha için ek çapraz ortam etkisi yoktur.

### Uygulanabilirlikle ilgili teknik hususlar

Bu tekniğin kullanımı, diğer üretim birimlerinde bu kalitedeki atık su akışlarından yararlanabilen sahalarla sınırlıdır.

Tuzlu su tahliyesinin bir sodyum klorat tesisine geri döndürülmesi durumunda, aşağıdakilerden dolayı kısıtlamalar ortaya çıkabilir [ 216, O'Brien ve diğ. 2005, Bölüm 7.5.7.2A ], [ 293, Euro Chlor 2012 ]:

- Klorat tesisinin boyutu: Yeterli miktarda tuzlu suyu tahliye etmek mümkün olmayabilir.
- Tuz konsantrasyonu: Tahliye edilen tuzlu su (seyrelmiş tuzlu su) klorat tesisinde yeniden doyunlaştırılamıyorsa, doymuş tuzlu suyun tahliye edilmesi gerekli olabilir ve böylece tahliye miktarı artar. Alternatif olarak, tahliye akışı için ek bir maliyetle ayrı bir doyunlaştırıcı kurulabilir.
- Sülfat derişimi: Tahliye edilen tuzlu sudaki sülfat, sodyum kloratın (özellikle katı ürün için) gerekli ürün özellikleriyle ilgili sorunlara yol açabilir.

### Ekonomi

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

### Uygulamanın itici gücü

Bu tekniğin uygulanması için itici güç, azalan ham madde ve enerji tüketimi nedeniyle işletme maliyetlerinin azalmasıdır.

### Örnek tesisler

- Hernani'de (İspanya) Electroquímica de Hernani, klor kapasitesi 15 kt/yıl;
- Joutseno'da (Finlandiya) Kemira, klor kapasitesi 75 kt/yıl.

### Referans literatür

[ 57, CAK TÇG 2012 ], [ 209, COM 2007 ], [ 216, O'Brien ve diğ. 2005 ], [ 293, Euro Chlor 2012 ]

#### 4.3.6.5 Halojenli organik bileşik emisyonlarını azaltma teknikleri

##### Açıklama

Bu teknikler, halojenli organik bileşiklerin oluşumunu azaltmak için tuzlu sudaki organik kirleticilerin seviyelerinin düşürülmesini içerir.

##### Teknik açıklama

Tuzlu su sisteminde halojenli organik bileşiklerin oluşumu şu şekilde azaltılabilir:

- organik safsızlıklar açısından tuz ve yardımcı malzemelerin dikkatli seçimi ve kontrolü;
- membranla filtreleme, iyon değişimi, kızılötesi radyasyon ve aktif karbon üzerinde yüzeye tutundurma gibi tekniklerin kullanıldığı proses suyu saflaştırma işlemi;
- organik kirleticilerin tuzlu suya olası sızmasını azaltmak için hücreler, borular, valfler ve pompalar gibi ekipmanların dikkatli seçimi.

Ekipmanların (örneğin elektrotlar, diyaframlar ve membranlar) özelliklerini karşılamak için tuzlu su sistemindeki organik kirleticilerin seviyeleri genellikle düşük tutulur. Bu, özellikle toplam organik karbon konsantrasyonunun genellikle 1-10 ppm aralığında olması gereken membran hücresi tekniği için geçerlidir (Tablo 2.4).

Halojenli organik bileşiklerin emisyonlarını azaltmak için boru sonu teknikleri çok nadiren kullanılmaktadır.

#### **Elde edilen çevresel faydalar**

Bu tekniklerin çevresel faydası, halojenli organik bileşiklerin emisyonlarının azaltılmasıdır.

#### **Çevresel performans ve işletme verileri**

Elektroliz ünitesinin çıkışındaki halojenli organik bileşiklerin mevcut emisyon seviyeleri Bölüm 3.4.3.3.8'de sunulmuştur. Bazı membran hücreli tesislerde 0,2–0,5 g/üretile t klor düzeyinde AOX emisyonları meydana gelir [ 57, CAK TÇG 2012 ].

#### **Çapraz ortam etkileri**

Taşıma mesafesi artarsa, tuz kaynağının değiştirilmesi daha yüksek toplam enerji tüketimine ve emisyonlara yol açabilir. Tuz, su veya yardımcı malzemeler için ek saflaştırma adımları, ek enerji ve yardımcı malzemelerin tüketimine ve ek atık oluşumuna yol açabilir.

#### **Uygulanabilirlikle ilgili teknik hususlar**

Genel olarak, bu tekniklerin uygulanabilirliği konusunda herhangi bir teknik kısıtlama yoktur.

#### **Ekonomi**

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

#### **Uygulamanın itici gücü**

Bu tekniklerin uygulanması için itici güçler şunları içerir:

- ekipmanlar ve bakımla ilgili maliyetlerin azaltılması;
- çevre mevzuatı.

#### **Örnek tesisler**

Tuzlu sudaki organik kirleticilerin seviyelerini azaltmaya yönelik teknikler birçok membran hücreli tesis tarafından kullanılmaktadır.

#### **Referans literatür**

[ 57, CAK TÇG 2012 ]

### **4.3.7 Sülfürik asit atık oluşumunu azaltma teknikleri**

#### **4.3.7.1 Sahada veya saha dışında kullanım**

##### **Açıklama**

Bu teknik, klor kurutma işleminde kullanılmış olan sülfürik asidi nötralize etmek ve deşarj etmek yerine kullanmayı içerir.

##### **Teknik açıklama**

Derişik sülfürik asit (ağırlıkça %92-98) kloru kurutmak için kullanılır. Üretilen bir ton klor başına 35 kg'ye kadar asit tüketilir (Bölüm 2.6.5 ve 3.3.3). Kullanılmış asit, proseste ve atık su akışlarında pH derecesini kontrol etmek veya sahada ilgili bir talep varsa fazla hipokloriti imha etmek için kullanılabilir. Ayrıca yeniden deriştirilebilir (Bölüm 4.3.7.2) veya bu asit kalitesini kullanabilen herhangi bir kullanıcıya yan ürün olarak satılabilir [ 33, Euro Chlor 2011 ], [ 54, Euro Chlor

[2010]. Tipik kullanımlar arasında amonyum sülfat (gübreler) ve alüminyum sülfat (su arıtma, kağıt üretimi) üretimi yer alır [ 57, CAK TÇG 2012 ].

### Elde edilen çevresel faydalar

Bu tekniklerin çevresel faydaları şunları içerir:

- taze sülfürik asidin değiştirilmesi nedeniyle ham madde ve enerji tüketiminin azaltılması;
- kullanılmış asit normalde nötralize edilecek ve boşaltılacaksa, sülfat emisyonlarının ve kostik tüketiminin azaltılması.

### Çevresel performans ve işletme verileri

2010 ve 2012'deki iki ankette, AB-27 ve EFTA ülkelerindeki 35 klor-alkali tesisinden 31'i (%85'ten fazlası) hiçbir sülfürik asit atığı oluşmadığını bildirmiştir. Bu 31 tesisten 22'si esas olarak sahada veya saha dışında kullanılmış sülfürik asidi kullanırken, 6 tesisin esas olarak sülfürik asidi yeniden deriştirdiği bildirilmiş ve 3 tesis aside ne olduğu konusunda bilgi vermemiştir (Tablo 3.26) [ 57, CAK TÇG 2012 ].

### Çapraz ortam etkileri

Çapraz ortam etkisi yoktur.

### Uygulanabilirlikle ilgili teknik hususlar

Genel olarak, bu tekniklerin uygulanabilirliği konusunda herhangi bir teknik kısıtlama yoktur.

### Ekonomi

Bu kalitedeki kullanılmış sülfürik asidin sahada veya saha dışında kullanımı, ilgili talebin varlığına bağlıdır.

### Uygulamanın itici gücü

Bu tekniklerin uygulanması için itici güç ekonomidir (yani, sülfürik asit satışından elde edilen gelirler, taze sülfürik asidin değiştirilmesinden kaynaklanan tasarruflar).

### Örnek tesisler

Birçok tesis, kullanılmış sülfürik asidi sahada veya saha dışında başka amaçlar için yeniden kullanır.

### Referans literatür

[ 33, Euro Chlor 2011 ], [ 54, Euro Chlor 2010 ], [ 57, CAK TÇG 2012 ]

## 4.3.7.2 Kullanılmış sülfürik asidin yeniden derişik hale getirilmesi

### Açıklama

Bu teknik, kullanılmış sülfürik asidin, kapalı devre buharlaştırıcılarda vakum altında dolaylı ısıtma veya kükürt trioksit kullanılarak güçlendirme yoluyla sahada veya saha dışında yeniden derişik hale getirilmesini içerir.

### Teknik açıklama

Kapalı devre buharlaştırıcılar kullanıldığında, yeniden deriştirme genellikle iki aşamada gerçekleştirilir. Birinci buharlaştırıcı tipik olarak yaklaşık 80 mbar basınç altında çalıştırılır ve asidi ağırlıkça %90'a kadar deriştirirken, ikincisi ağırlıkça %96'lık bir nihai asit konsantrasyonuna ulaşmak için tipik olarak 15-20 mbar basınçta çalıştırılır. Her iki buharlaştırıcıdan çıkan buharlar, bir yoğunlaştırıcıda yoğunlaştırılmadan önce bir yıkama kolonundan geçer. Gaz fazındaki sülfürik asit içeriğinin > ağırlıkça % 75 sıvı konsantrasyonlarında ani artışı nedeniyle yıkama kolonu gereklidir. Kondensat, deşarj edilmeden önce buhar püskürtme yoluyla vakum üretimi için çalışma sıvısı olarak kullanılır. Ürün asidi kazandan çıkar ve soğutulur [ 47, De Dietrich 2011 ].

Alternatif olarak, kullanılmış sülfürik asit, kükürt trioksit kullanılarak yeniden derişik hale getirilebilir.

Özellikle besleme asidinin kirlenmiş olması durumunda, korozyon problemlerinden kaçınmak için kullanılan malzemeler korozyona son derece dayanıklı olmalıdır.

Yeniden yoğunlaştırma sahada veya saha dışında gerçekleştirilebilir.

#### Elde edilen çevresel faydalar

Bu tekniğin çevresel faydaları şunları içerir:

- sülfürik asit tüketiminin azaltılması;
- kullanılmış asit normalde nötralize edilecek ve boşaltılacaksa, sülfat emisyonlarının ve kostik tüketiminin azaltılması.

#### Çevresel performans ve işletme verileri

Bir ekipman tedarikçisi tarafından sağlanan işletme verileri Tablo 4.32'de gösterilmektedir.

**Tablo 4.32: Sahadaki bir sülfürik asit yeniden deriştirme sisteminden tipik işletme verileri**

| Akış                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Özellikler                                                                                                                    | Akış hızı               |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| Kullanılmış asit                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Ağırlıkça %78 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>(~ Ağırlıkça %0,03 Cl <sub>2</sub> , Tuzlar ≤ ağırlıkça %0,85) <sup>(1)</sup> | 1.500 kg/s              |
| Yeniden deriştirilmiş asit                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | Ağırlıkça %96 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (tuzlar dahil)                                                                   | 1.214 kg/s              |
| Kondensat                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | ≤ ağırlıkça %1 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                                                                 | 450,5 kg/s              |
| Atık gaz                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | ~ Ağırlıkça %38 hava, ~ ağırlıkça %56 Cl <sub>2</sub>                                                                         | 0,8 kg/s                |
| Isıtma buharı                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 6 bar, 201 °C                                                                                                                 | 665 kg/s <sup>(2)</sup> |
| Tahrik buharı                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 6 bar, 201 °C                                                                                                                 | 165 kg/s <sup>(3)</sup> |
| Soğutma suyu                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 4 bar, 25 °C besleme sıcaklığı, 30 °C dönüş sıcaklığı                                                                         | 67 m <sup>3</sup> /s    |
| Güç                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 400 V, 50 Hz, 3 faz                                                                                                           | 7 kW <sup>(4)</sup>     |
| <p>(1) Tuz derişimine bağılı olarak, yılda birkaç temizleme döngüsü gereklidir.<br/> (2) Elektrikli ısıtıcı kullanılıyorsa (ikinci aşama) ısıtma buharı tüketimi ~ 160 kg/s azaltılabilir.<br/> (3) Elektrikli ısıtıcı kullanılıyorsa (ikinci aşama) tahrik buharı gerekli değildir.<br/> (4) Elektrikli ısıtıcı kullanılıyorsa (ikinci aşama) güç tüketimi 85 kW artar.<br/> Kaynak: [ 47, De Dietrich 2011 ]</p> |                                                                                                                               |                         |

Yeniden deriştirme sistemi kullanılarak, sülfürik asit tüketimi (ağırlıkça %96) ≤ 0,1 kg/üretilen t Cl<sub>2</sub>'ye düşürülebilir [ 47, De Dietrich 2011 ].

2010 ve 2012'deki iki ankette, AB-27 ve EFTA ülkelerindeki 35 klor-alkali tesisinden 31'i (%85'ten fazlası) hiçbir sülfürik asit atığı oluşmadığını bildirmiştir. Bu 31 tesisten 22'si esas olarak sahada veya saha dışında kullanılmış sülfürik asidi kullanırken, 6 tesisin esas olarak sülfürik asidi yeniden deriştirdiği bildirilmiş ve 3 tesis aside ne olduğu konusunda bilgi vermemiştir (Tablo 3.26) [ 57, CAK TÇG 2012 ].

#### Çapraz ortam etkileri

Yeniden yoğunlaştırma ünitesinin kurulumu ve işletilmesi için ham madde ve enerji tüketilmektedir. Besleme asidinde kirleticilerin varlığına bağılı olarak havaya salınan emisyonlar üretilebilir. Yoğunlaştırıcılarda/vakum jeneratörlerinde atık su oluşur. Derişik asitte kirleticilerin birikmesini önlemek için genellikle asidin küçük bir miktarda tahliye edilmesi gerekir [ 47, De Dietrich 2011 ].

#### Uygulanabilirlikle ilgili teknik hususlar

Kapalı devre buharlaştırıcılarda sahada yeniden yoğunlaştırma, yeni ve mevcut tesislerde uygulanabilir. Gerekli kurulum alanı, tesisin kapasitesine bağılıdır.

### Ekonomi

Yatırım maliyetleri müşterinin gereksinimlerine bağlıdır. 2011'de bir ekipman tedarikçisi, saatte 1,5 ton ağırlıkça %78 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ü ağırlıkça %96 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'e deriştirme kapasitesine sahipiki aşamalı bir ünite için 1 milyon EUR yatırım maliyeti bildirmiştir. Bu kapasite 13,7 kt H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ağırlıkça %78)/yıl'a eş değerdir ve 20 kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ağırlıkça %96)/üretile t klor düzeyinde bir tüketim varsayıldığında, klor kapasitesi 657 kt/yıl olan bir tesisin kullanılmış asidini yeniden deriştirmek için bu kapasite yeterli olacaktır. Ağırlıkça %92'lik bir nihai konsantrasyon elde etmek için deriştirme işlemi, tek aşamada gerçekleştirilebilir ve yatırım maliyetleri 0,75 milyon EUR'ye düşürölür. İşletme maliyetleri esas olarak enerji maliyetlerine bağlıdır [ 47, De Dietrich 2011 ].

Azaltılan sülfürik asit tüketiminden tasarruf sağlanır.

Saha dışında yeniden deriştirme genellikle kullanılmış asidin taşınmasını gerektirir ve bu da ek maliyetlere neden olur.

### Uygulamanın itici gücü

Bu tekniğin uygulanması için itici güçler şunları içerir:

- sülfürik asit tüketimi ile ilgili maliyetlerin azaltılması;
- kullanılmış asidi kullanma veya satma fırsatlarının olmaması.

### Örnek tesisler

2011'de bir ekipman tedarikçisi, dünya genelinde 90'dan fazla saha içi sülfürik asit deriştirme ünitesi kurduğunu ve bunların yaklaşık üçte birinin klor-alkali sahalarında bulunduğunu bildirmiştir [ 47, De Dietrich 2011 ]. Örnek tesisler arasında şunlar yer alır [ 57, CAK TÇG 2012 ]:

- Bitterfeld'de (Almanya) AkzoNobel, klor kapasitesi 99 kt/yıl;
- Ibbenbüren'de (Almanya) AkzoNobel, klor kapasitesi 125 kt/yıl;
- Frankfurt'ta (Almanya) AkzoNobel, klor kapasitesi 167 kt/yıl;
- Kazincbarcika'da (Macaristan) Borsodchem, klor kapasitesi 291 kt/yıl;
- Borzeşti'de (Romanya) Chimcomplex, klor kapasitesi 93 kt/yıl;
- Marl'da (Almanya) Vestolit, klor kapasitesi 260 kt/yıl.

### Referans literatür

[ 47, De Dietrich 2011 ], [ 57, CAK TÇG 2012 ]

## 4.3.8 Gürültü emisyonlarını azaltma teknikleri

Gürültü emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler, kimya endüstrisi için genel bir öneme sahiptir ve klor-alkali endüstrisine özgü değildir. Dolayısıyla bu teknikler, Kimya Sektöründe Yaygın Atık Su ve Atık Gaz Arıtma/Yönetim Sistemleri ile ilgili referans belgede (CWW MET-Ref) ele alınmaktadır.



## 4.4 Kirlenmiş sahaların iyileştirilmesi için teknikler

### 4.4.1 Genel bakış

Bölüm 4.4.2 ile 4.4.4 arasında açıklanan teknikler, yalnızca cıva hücreli tesisler için geçerli olan cıva kontaminasyonunun giderilmesine atıfta bulunulmadıkça, cıva ve/veya diyafram hücresi tekniğinin kullanıldığı kirlenmiş sahalar için geçerlidir.

Endüstriyel Emisyonlar Direktifinde, ilgili tehlikeli maddelerle toprak ve yer altı suyu kontaminasyonu olasılığının bulunduğu durumlarda, 7 Ocak 2013 tarihinden sonra bir tesisin faaliyete geçmesinden önce veya bir izin güncellemesinden önce işletmecilerin bir mevcut durum raporu hazırlamaları öngörülmektedir. Mevcut durum raporunda şunlar hakkındaki bilgiler yer alacaktır [ 77, Directive 2010/75/EU 2010 ]:

- sahanın mevcut kullanımı ve varsa geçmiş kullanımları;
- toprak ve yer altı sularında ilgili tehlikeli maddelerin ölçümlerine ilişkin mevcut veya yeni bilgiler.

Faaliyetlerin kesin olarak durdurulması üzerine, işletmeci toprak ve yer altı suyunun durumunu tekrar değerlendirecektir. Tesisin mevcut durum raporunda belirtilen duruma kıyasla önemli ölçüde kirliliğe neden olduğu durumlarda, işletmeci sahayı bu duruma döndürmek için gerekli önlemleri alacaktır. Bu amaçla, bu tür önlemlerin teknik fizibilitesi dikkate alınabilir [ 77, Direktif 2010/75/EU 2010 ].

Ayrıca, Endüstriyel Emisyonlar Direktifinde, mevcut durum raporundan bağımsız olarak, faaliyetlerin kesin olarak durdurulması üzerine ve izin verilen faaliyetler sonucunda sahadaki toprak ve yer altı suyunun kontaminasyonunun insan sağlığı veya çevre için önemli bir risk oluşturduğu durumlarda işletmecinin, ilgili tehlikeli maddelerin uzaklaştırılması, kontrolü, sınırlandırılması veya azaltılmasına yönelik gerekli önlemleri alması ve böylece sahanın mevcut veya gelecekteki onaylanmış kullanımı dikkate alınarak artık böyle bir risk arz etmemesinin sağlanması öngörülmektedir [ 77, Direktif 2010/75/EU 2010 ].

### 4.4.2 Saha iyileştirme planı

#### Açıklama

Bu teknik, kirlenmiş saha için bir saha iyileştirme planının tasarlanması ve uygulanmasını içerir.

#### Teknik açıklama

Bir saha iyileştirme planı, tesis operatörlerinin toprak ve yer altı suyu kontaminasyon sorunlarını sistematik ve kanıtlanabilir bir şekilde ele almasına olanak tanır. Planın ardışık adımları, her adımın sonuçlarına bağlı olarak dinamik bir şekilde uygulanır. Planda genel hatlarıyla Çevre Yönetim Sistemleri yaklaşımı izlenir.

Tesisin hizmetten çıkarılması kararı alındıktan sonra genellikle bir saha iyileştirme planı tasarlanır ve uygulanır. Ancak, diğer gereklilikler, tesis halen çalışır durumdayken (kısmi) bir saha iyileştirme planının tasarlanması ve uygulanmasını gerektirebilir.

Çoğu durumda, bir saha temizliğinde sistematik bir prosedür izlenir, çünkü kontaminantların türleri ve kontaminasyon seviyeleri başlangıçta bilinmez. Geniş bir alanı kapsayan bir ilk çalışmanın ardından genellikle kontaminasyonun bulunduğu belirli alanlarda daha ayrıntılı çalışmalar yürütülür. Bu, planın ardışık adımlarının genellikle oldukça uzun sürdüğü anlamına gelir.

Bir saha iyileştirme planında, diğer gereksinimlere bağlı olarak çakışabilen, atlanabilen veya başka bir sırayla gerçekleştirilebilen aşağıdaki adımlar öngörülebilir [ 245, Euro Chlor 2012 ]:



1. Maruz kalma yollarını ve kontaminasyonun genişlemesini kesmeye yönelik tekniklerin acil olarak uygulanması:
  - a. hidrolik sınırlama (örneğin pompalama ve arıtma sistemleri);
  - b. mekanik sınırlama (örneğin, yer altında yatay kapatma veya dikey düşük geçirgenlik bariyerleri);
  - c. saha kullanım kısıtlamaları (yani alıcı kontrolü).
2. Kontaminasyonun kaynağını, kapsamını ve bileşimini belirlemek için masa başı çalışması (görüşmeler ve fotoğraf yorumlamaları faydalı araçlar olabilir). Kirlenmiş klor-alkali sahalarında bulunabilen tipik kirleticiler arasında cıva, PCDD'ler/PCDF'ler ve PCN'ler bulunur (Bölüm 3.8).
3. Aşağıdaki çalışmalarla kontaminasyonun nitelik değerlendirmesi:
  - a. kirlenmiş alanların varlığını hızla değerlendirmek için ilk tarama araştırması;
  - b. kontaminasyonun kapsamını ve yoğunluğunu ölçmek için doğrulama araştırması;
  - c. toprak ve yer altı suyu kontaminasyonunun durumu hakkında bir raporun hazırlanması (Komisyon tarafından Direktifin 22(2) Maddesini takiben oluşturulacak kılavuza uygun olarak);
  - d. İyileştirmenin süre ve maliyetlerinin tahmini.
4. Sahanın mevcut ve gelecekteki onaylanmış kullanımını dikkate alarak, alıcılar için zaman ve mekan açısından riskin değerlendirilmesi. Mevcut modeller, şu anda yalnızca mekana ilişkin riskin bir resmini vermektedir. Bu modellerde genellikle toplam konsantrasyon girdi verileri kullanılır ve türleşme ve hareketlilik gibi sahaya özgü parametreler dikkate alınmazken, çevresel ve beşeri alıcılar üzerindeki gerçek etki için sabit katsayılar varsayılır. Dolayısıyla, risk değerlendirmesinde kullanılan parametreleri değerlendirirken bir duyarlılık analizi yararlı olabilir [ 245, Euro Chlor 2012 ].
5. Aşağıdakileri içeren bir mühendislik projesinin hazırlanması:
  - a. kontaminasyon giderme ve/veya kalıcı sınırlama;
  - b. zaman çizelgeleri;
  - c. bir izleme planı;
  - d. hedefe ulaşmak için finansal planlama ve yatırım.
6. Kontaminasyon giderme aşaması: Kirlenmiş sahanın mevcut ve gelecekteki onaylanmış kullanımı dikkate alınarak, artık insan sağlığı veya çevre için önemli bir risk oluşturmaması için mühendislik projesinin uygulanması. Diğer yükümlülüklerle bağlı olarak, mühendislik projesinin daha sıkı bir şekilde uygulanması gerekebilir (Bölüm 4.4.1).
7. Kalıntı kontaminasyon nedeniyle ve sahanın mevcut ve gelecekteki onaylanmış kullanımları dikkate alınarak gerekirse saha kullanım kısıtlamaları.
8. Hedeflere ulaşıldığını ve bu başarının sürdürüldüğünü doğrulamak için sahada ve çevredeki alanlarda ilgili izleme çalışmaları.

Adım 5 ile 8 arasındaki adımların uygulanması, Adım 4'te gerçekleştirilen risk değerlendirmesinin sonuçlarına bağlıdır.

#### **Elde edilen çevresel faydalar**

Bu tekniğin çevresel faydaları şunları içerir:

- toprak, yer altı suyu ve havadaki kontaminasyonun azaltılması;
- kontaminasyonun yayılmasının ve biyotaya aktarılmasının durdurulması.

#### **Çevresel performans ve işletme verileri**

Çevresel performans ve işletme verileri, uygulanan sınırlama ve kontaminasyon giderme teknikleriyle doğal olarak bağlantılıdır (Bölüm 4.4.3 ve 4.4.4).

#### **Çapraz ortam etkileri**

Kirleticiler, uygun şekilde yönetilmezlerse, saha iyileştirme planının uygulama aşamaları sırasında harekete geçirilebilir.

#### **Uygulanabilirlikle ilgili teknik hususlar**

Genel olarak, bu tekniğin uygulanabilirliğine ilişkin herhangi bir teknik kısıtlama yoktur.

## Ekonomi

Sağlam bir saha iyileştirme planı, verimli saha iyileştirme harcamalarının temelini oluşturur.

Kontaminasyon giderme teknikleri, sınırlama tekniklerinden çok daha pahalıdır.

## Uygulamanın itici gücü

Bu tekniğin uygulanması için itici güçler şunları içerir:

- çevre mevzuatı;
- maliyetlerin azaltılması.

## Örnek tesisler

Tesisin hizmetten çıkarılması kararı alındıktan sonra, kirlenmiş klor-alkali sahalarının iyileştirilmesi için genellikle bir saha iyileştirme planı tasarlanır ve uygulanır, ancak diğer gereksinimler tesis halen çalışır durumdayken (kısmi) bir saha iyileştirme planı hazırlanmasını gerektirebilir.

## Referans literatür

[ 240, Otto ve diğ. 2006 ], [ 244, Hinton ve Veiga 2001 ], [ 245, Euro Chlor 2012 ], [ 262, Ilyushchenko ve diğ. 2008 ]

### 4.4.3 Sınırlama

#### Açıklama

Sınırlama teknikleri, kirlenmiş sahadan alıcılara uzanan maruz kalma yolunun kesilmesini içerir. Bu, kontamine olmuş malzemelerin orijinal konumunda ya da giderildikten sonra hapsedilmesiyle sağlanır.

#### Teknik açıklama

Kirlenmiş toprağın orijinal yerinde tutulması için acil durum hazırlık faaliyetleri sırasında ya da kalıcı teknikler olarak, kaplamalar veya kesme duvarları gibi bariyerler sıklıkla kullanılır. Aksi takdirde, kirlenmiş toprak veya tortu çıkarılır ve kalıcı bir depolama tesisinde hapsedilir. Gerekirse, kontaminasyona maruz kalan yer altı suyu arıtılır. Kazılan toprak daha sonra kontamine olmamış toprakla değiştirilir.

Her kesme duvar sisteminin, yerleştirme derinliği ve geçirgenlikle ilgili belirsizlik açısından sınırlılıkları vardır. Kirlenmiş bölgeyi tamamen çevrelemek veya kaynaktan yer altı suyu akışı potansiyelini ortadan kaldırmak için bariyerler kullanılabilir. Bariyer örnekleri arasında, harç duvarları, harç perdeleri ve palplanş duvarlar yer alır. Kaplamalar için, sıkıştırılmış killer, stabilizörler veya bentonit ile karıştırılmış doğal topraklar veya jeosentetik membranlar gibi düşük geçirgenliğe sahip malzemeler sızmayı önlemek için sıklıkla kullanılır [ 244, Hinton ve Veiga 2001 ].

Skutskär'deki (İsveç) bir cıva hücreli klor-alkali sahasında, bir bariyer inşa etmeye ve liman bölgesinin tabanından tortuyu taramaya ve bariyerin arkasına yerleştirmeye karar verilmiştir. Tortu hacmi 500.000 m<sup>3</sup> ve cıva miktarı 4.000 kg idi. Cıva içeriği, ortalama 24 mg/kg olmak üzere 1 ile 110 mg/kg kuru madde arasında değişiyordu [ 75, COM 2001 ], [ 278, Verberne ve Maxson 2000 ].

Pavlodar'daki (Kazakistan) bir cıva hücreli klor-alkali sahasında, 2002'den 2005'e kadar aşağıdaki sınırlama teknikleri uygulanmıştır [ 262, Ilyushchenko ve diğ. 2008 ]:

- akiferin altındaki suya dayanıklı bazalt kile ulaşacak kadar derin bir hendek bentonit kili ve su karışımı ile doldurularak hücre odası binasının altına bentonit kesme duvarlarının (15–20 m derinliğinde, 0,5 m genişliğinde) inşa edilmesi;
- kesme duvarının dışındaki üst toprak tabakasının kaldırılması (50 cm derinlik, cıva içeriği > 10 mg/kg) ve temiz toprakla değiştirme;
- 100'den fazla gözlem kuyusunun bulunduğu bir izleme ağının kullanılması.

Rheinfelden'deki (Almanya) bir cıva ve diyafram hücreli klor-alkali sahasında  $> 1 \mu\text{g TEQ/kg}$  PCDD/PCDF ile kontamine olmuş toprak çıkarılmış ve değiştirilmiş veya bazı durumlarda üst toprak kaldırılarak, bir jeotekstil ürünü uygulanarak ve alt toprağı tekrar kontamine olmamış toprakla kaplayarak bu kirlenmiş alanlar kontrol altına alınmıştır.  $< 10 \mu\text{g TEQ/kg}$  konsantrasyonlarında PCDD/PCDF ile kontamine olmuş en büyük kısım bir düzenli atık depolama sahasına bırakılmış ve

$> 10 \mu\text{g TEQ/kg}$  konsantrasyonlu toprağın çoğu tehlikeli atık olarak yakılmıştır. PCDD/PCDF konsantrasyonlarının  $< 1 \mu\text{g TEQ/kg}$  olduğu toprak kalmış ve herhangi bir işlem yapılmamış, ancak tarımsal kullanım için kısıtlamalar getirilmiştir [ 240, Otto ve diğ. 2006 ].

### Elde edilen çevresel faydalar

Bu tekniğin çevresel faydası, kirliliğin yayılmasının ve biyotaya aktarılmasının önlenmesidir.

### Çevresel performans ve işletme verileri

Pavlodar'daki (Kazakistan) bir cıva hücreli klor-alkali sahasında, saha ve çevresinin sınırlarında yer alan yer altı suyundaki cıva konsantrasyonları, sınırlama tekniklerinin uygulanmasından sonra yüksek kalırken, dışarıda önemli yerel düşüşler gözlemlenmiştir [ 262, Ilyushchenko ve diğ. 2008 ].

### Çapraz ortam etkileri

Kontamine olmuş toprak kaldırılırsa, kirleticilerin hareket etmesinden ek emisyonlar ortaya çıkabilir ve sınırlandırılmış toprağın yerine ek toprak gerekir.

Sınırlama için ham madde ve enerji kullanılır.

### Uygulanabilirlikle ilgili teknik hususlar

Bazı sınırlama teknikleri, mevcut binalar ve yer altı ekipmanlarında kısıtlı kullanıma sahiptir. Kontaminasyon belirli bir derinlikte ve/veya bir akifer varlığında mevcutsa toprağın çıkarılması zor olabilir [ 245, Euro Chlor 2012 ].

### Ekonomi

Sınırlama teknikleri, kontaminasyon giderme tekniklerinden daha ekonomiktir.

En ağır PCDD/PCDF kontaminasyonuna sahip toprak bölümlerinin yakılması da dahil olmak üzere Rheinfelden'deki (Almanya) saha iyileştirme çalışmalarının toplam maliyeti 24 milyon EUR tutmuştur. Yükselen maliyetler ve PCDD'ler/PCDF'ler ile yer altı suyu kontaminasyonu riskinin kapsam dışı tutulması nedeniyle tam bir kontaminasyon giderme çalışmasının ekonomik olmadığı düşünülmüştür [ 240, Otto ve diğ. 2006 ].

### Uygulamanın itici gücü

Bu tekniğin uygulanması için itici güçler şunları içerir:

- çevre mevzuatı;
- maliyetlerin azaltılması.

### Örnek tesisler

- Skutskär'deki (İsveç) cıva hücreli tesis, 1949'dan 1977'ye kadar faaliyet gösterdi [ 75, COM 2001 ], [ 278, Verberne ve Maxson 2000 ];
- Pavlodar'daki (Kazakistan) cıva hücreli tesis, 1975'te işletmeye alındı, klor kapasitesi 100 kt/yıl [ 262, Ilyushchenko ve diğ. 2008 ];
- Rheinfelden'deki (Almanya) cıva ve diyafram hücreli tesis, 1890'da işletmeye alındı [ 240, Otto ve diğ. 2006 ].

### Referans Literatür

[ 75, COM 2001 ], [ 240, Otto ve diğ. 2006 ], [ 244, Hinton ve Veiga 2001 ], [ 245, Euro Chlor 2012 ], [ 262, Ilyushchenko ve diğ. 2008 ], [ 278, Verberne ve Maxson 2000 ]

#### 4.4.4 Kontaminasyon giderme

##### 4.4.4.1 Genel bakış

Kontaminasyon giderme, sıklıkla toprağın kazılması ve kontaminasyon yeri dışında saha içinde veya dışında arıtılması ile gerçekleştirilirken, yerinde arıtma daha az sıklıkla uygulanır.

Kazılan kontamine toprak, Atık Çerçeve Direktifine göre atıktır. Avrupa Atık Listesinde Bölüm 17 05'in kapsamına girer. Özelliklere bağlı olarak, kazılan kontamine toprak, tehlikeli atık kriterlerini karşılayabilir [ 145, Karar 2000/532/EC 2000 ], [ 269, Atık Çerçeve Direktifi 98/EC 2008 ].

Dolayısıyla, kontaminasyon giderme için olay yeri dışında uygulanan teknikler, Atık Arıtma Endüstrilerine ilişkin MET-Ref'de (örneğin hareketsizleştirme, termal salma, buharlı özütleme, çözücüyle özütleme, toprak yıkama) [ 267, COM 2006 ] ve Atık Yakmaya ilişkin MET-Ref'de (örneğin yakma, cıva azaltma, PCDD/PCDF azaltma) [ 268, COM 2006 ] açıklanmaktadır. Bölüm 4.4.4.2 ve 4.4.4.3'te açıklanan teknikler, kirlenmiş klor-alkali sahaları ile ilgili atık arıtmalarının spesifik örneklerini oluşturur.

Tablo 4.33'te, cıva ile kontamine olmuş topraklarda kontaminasyon gidermeye yönelik potansiyel teknikler özetlenmektedir.

**Tablo 4.33: Cıva ile kontamine olmuş toprakların arındırılması için potansiyel teknikler**

| Teknik                                                                                | Açıklama                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|---------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Isıl salma                                                                            | Termal salma, cıvayı kirlenmiş ortamdan uzaklaştırmak için olay yeri dışında uygulanan fiziksel bir tekniktir. Kontamine olmuş toprağa veya atığa azaltılmış basınç altında ısı verilerek cıva uçucu hale getirilir. Atık gaz, element halindeki sıvı cıva üretmek için yoğunlaştırma ile arıtılır. Atık gaz, diğer kirleticilerin varlığına bağlı olarak daha fazla arıtma gerektirebilir. Teknik, klor-alkali sahalarında ve diğer sahalarda tam ölçekte kullanılmaktadır (Bölüm 4.4.4.2).                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| Buharlı özütleme                                                                      | Buharlı özütleme, vakum ve ısı uygulanarak cıvanın olay yerinde buharlaştırılmasına ve ardından atık gazların arıtılmasına dayanır. Teknik tam ölçekte kullanılmaktadır, ancak klor-alkali sahalarında kullanılmamaktadır.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Toprak yıkama ve özütleme                                                             | Toprak yıkama, cıvanın tercihen ince partiküller üzerine tutunma davranışından yararlanan ve olay yeri dışında uygulanan bir tekniktir. Kontamine toprak bir yıkama çözeltisinde süspansiyon edilir ve ince parçacıklar süspansiyondan ayrılır; böylece kalan topraktaki kontaminant derişimi azalır. İnce parçacıklardan cıvanın özütlenmesi, yüzeye tutunan türlerin salınmasına, metalik cıvanın oksidasyonuna, kompleks oluşturmaya ve çözünmeye (örneğin asitler kullanılarak) dayanabilir. Bu teknik, klor-alkali sahalarında ve diğer sahalarda tam ölçekte kullanılmaktadır (Bölüm 4.4.4.3).                                                                                                                                                                                       |
| Katılaştırma ve stabilizasyon                                                         | Katılaştırma ve stabilizasyon, hem fiziksel hem de kimyasal yollarla çevredeki tehlikeli maddelerin ve kontaminantların hareketliliğini azaltan ve olay yeri dışında uygulanan tekniklerdir. Bu teknik, kontaminantları stabilize bir kütle içinde fiziksel olarak bağlar veya çevreler ve kontaminantları daha az çözünür, hareketli veya toksik formlara dönüştürerek tehlike potansiyelini kimyasal olarak azaltır. Amalgamasyon tipik olarak element halindeki cıvayı hareketsiz hale getirmek için kullanılır ve amalgamdan cıvanın uçmasını önlemek için genellikle kapsülleme ile birlikte uygulanır. Bu teknik, klor-alkali sahalarında ve diğer sahalarda tam ölçekte kullanılmaktadır. Çözünür cıva, cıva sülfür olarak çöktürülerek olay yerinde hareketsiz hale getirilebilir. |
| Camlaştırma                                                                           | Camlaştırma, kontaminantları kimyasal olarak dayanıklı ve sızıntıya karşı dirençli camlaştırılmış son ürüne dahil ederek olay yerinde ve dışında hareketsiz hale getirmek için tasarlanmış yüksek sıcaklık içeren bir işlemdir. Bu teknikle üretilen birincil kalıntı tipik olarak cam parçası veya agregadır. Oluşan ikincil kalıntılar hava emisyonları, yıkama sıvısı, karbon filtreler ve kullanılmış davlumbaz panelleridir. Bu teknik aynı zamanda kontaminantların uçucu hale gelmesine veya termal yıkıma uğramasına neden olarak topraktaki konsantrasyonlarını azaltabilir. Teknik tam ölçekte kullanılmaktadır, ancak klor-alkali sahalarında kullanılmamaktadır.                                                                                                               |
| Kaynak: [ 244, Hinton ve Veiga 2001 ], [ 245, Euro Chlor 2012 ], [ 266, US EPA 2007 ] |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |

Kontaminasyon giderme sırasında ortaya çıkan cıva ile kontamine olmuş atık suyu arıtma teknikleri Bölüm 4.1.3.1'de ve CWW ve WT MET-Ref'lerinde açıklanmıştır [ 124, EC 2003 ], [ 267, COM 2006 ]. Kontaminasyon giderme sırasında ortaya çıkan cıva içeren atık gazları arıtma teknikleri Bölüm 4.1.3.1'de ve WT ve WI MET-Ref'lerinde açıklanmıştır [ 267, COM 2006 ], [ 268, COM 2006 ].

#### 4.4.4.2 Termal salma

##### Açıklama

Bu teknik, cıva ve diğer organik bileşikler (örneğin, PCDD'ler/PCDF'ler ve halojenli organik bileşikler) uçucu hale getirmek için kazılan toprağın (sahada veya saha dışında) ısıtılmasını ve ardından ortaya çıkan atık gazların arıtılmasını içerir.

##### Teknik açıklama

Tablo 4.33'te özet bir açıklama verilmiştir. Termal salma için çalışma sıcaklıkları tipik olarak 320 °C ila 800 °C arasında değişir. Termal salma, vakumlu veya titreşimli ekipmanlar yardımı ile gerçekleştirilebilir [ 245, Euro Chlor 2012 ], [ 263, Khrapunov ve diğ. 2007 ], [ 266, US EPA 2007 ].

##### Elde edilen çevresel faydalar

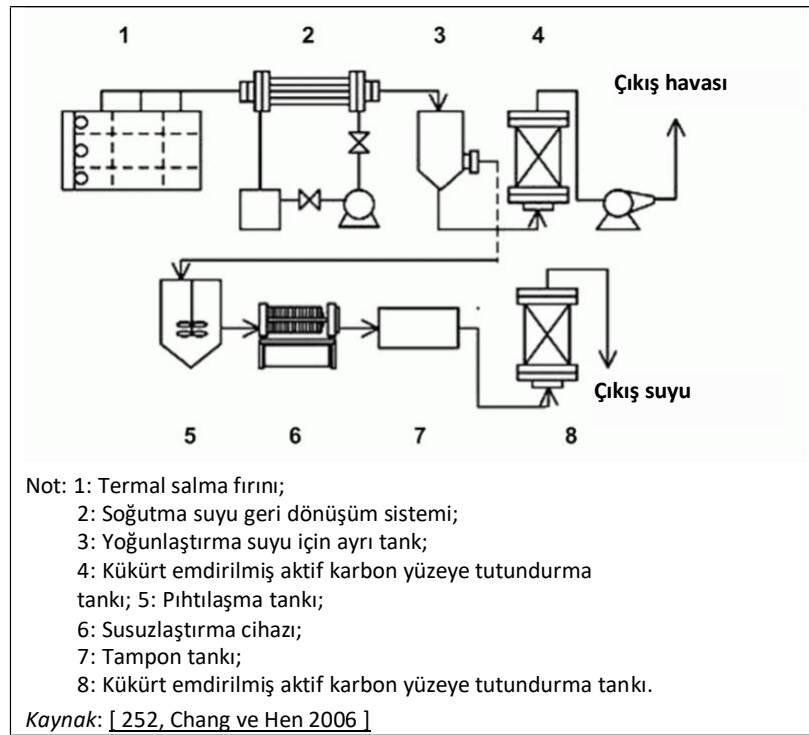
Bu tekniğin çevresel faydası, toprağın kontaminasyonunun giderilmesidir.

##### Çevresel performans ve işletme verileri

Sıcaklık ve kalma süresi, termal salma verimliliği için en önemli faktörlerdir. Genel olarak, 540-650 °C'lik orta dereceli sıcaklıklar, kalıntı cıva konsantrasyonunu 2 mg/kg'nin altındaki seviyelere indirebilir ve farklı yapı ve biçimlerine rağmen cıva %99 saflıkta geri kazanılabilir [ 252, Chang ve Hen 2006 ].

Bohus'taki (İsveç) bir cıva hücreli klor-alkali sahasında, cıva ve PCDD'ler/PCDF'lerle kontamine olmuş yaklaşık 25 kt toprağın 2000 ile 2003 arasındaki dönemde arıtılması planlandı. Termal salmanın, 2 t/s kapasiteli bir vakum kullanılarak döner bir fırında gerçekleşmesi planlandı. Atık gazlarda bulunan cıvanın (10 mg/m<sup>3</sup>) daha sonra cıva sülfür olarak çökeltilmesi için element halindeki cıvayı oksitleyen hidrojen peroksit içeren ıslak bir yıkayıcıya girmesi gerekiyordu [ 197, Götaverken Miljö 2000 ].

Taipei'deki (Tayvan) bir cıva ve diyafram hücreli klor-alkali sahasında, 2001 ila 2003 yılları arasında toplam 4.174 m<sup>3</sup> toprakla tam ölçekli bir test gerçekleştirilmiştir. Fırın başına 2 t'lik parti kütleleri ve fırın başına 8 t/g kapasiteli iki set termal salma fırını kullanıldı. Optimize edilmiş performans, 750 °C'lik bir sıcaklıkta ve 3 saatlik bir kalma süresinde meydana geldi. Arıtma sonrası sistem esas olarak bir yoğunlaştırıcı, bir yoğunlaştırma suyu tankı, bir tampon tankı ve bir kükürt emdirilmiş aktif karbon tankından oluşuyordu (Şekil 4.11) [ 252, Chang ve Hen 2006 ].



**Şekil 4.11:** Taipei'deki (Tayvan) bir klor-alkali sahasında kullanılan saha için termal salma sisteminin akış şeması

Bu sahada, cıva konsantrasyonları yüzey toprağında (0-15 cm derinlik) 0,76 ila 124 mg/kg ve yüzey altı toprakta (15-30 cm derinlik) 0,37 ila 74,6 mg/kg arasında değişmiştir. Optimum çalışma koşullarında, arıtılan topraktaki cıva konsantrasyonları, %96,1 ila %99,8 arasında değişen giderme verimleri ile 0,19-0,94 mg/kg'ye düşürülebilir [ 252, Chang ve Hen 2006 ].

Amerika Birleşik Devletleri'nde, 1995 yılında, sırasıyla 80 kt ve 26 kt toprağa sahip bir endüstriyel atık depolama sahasında ve bir pestisit üretim sahasında iki tam ölçekli kontaminasyon giderme çalışması gerçekleştirilmiştir. Termal salmadan sonra, toplam cıva konsantrasyonları endüstriyel atık depolama sahasında 1 mg/kg'den az ve pestisit üretim sahasında 0,12 mg/kg'den azdı [ 266, US EPA 2007 ].

#### Çapraz ortam etkileri

Salma sisteminin yapımı için bir miktar ham madde ve enerji tüketilir. Toprağın ısıtılması için önemli miktarda enerji tüketilir.

Sağlık ve güvenlik üzerinde olumsuz etkileri olan kirleticilerin harekete geçirilmesinden dolayı ek emisyonlar meydana gelebilir. Atık gazların ve atık suyun arıtılmasından elde edilen herhangi bir geri kazanılmış metalik cıva veya cıva ile kontamine olmuş atık, daha fazla arıtma ve/veya güvenli bertaraf gerektirir.

Süzme potansiyeli gibi toprak özellikleri yüksek sıcaklıklarda olumsuz olarak değişebilir ve bu nedenle toprağın yeniden kullanımı sorunlu hale gelebilir.

#### Uygulanabilirlikle ilgili teknik hususlar

Termal salma, toprağın kazılmasını gerektirir ve bu, mevcut binalar ve yer altı ekipmanları nedeniyle mümkün olmayabilir.

#### Ekonomi

Termal salmanın maliyetleri uygulamaya özeldir ve sistemin tipine ve ölçeğine, arıtılacak toprağın miktarına, toprağın jeoteknik özelliklerine, düzenleyici gerekliliklere, toprağın nem içeriğine, cıva konsantrasyonuna ve toprak temizleme kriterlerine bağlıdır [ 252, Chang ve Hen 2006 ].

Taipei'deki (Tayvan) yukarıda bahsedilen termal salma sistemi için toplam maliyetler 3,6 milyon USD ve birim maliyetler 834 USD/m<sup>3</sup> (toplam maliyetler 3,3 milyon EUR ve birim maliyetler 754 EUR/m<sup>3</sup>; para birimi dönüştürme tarihi Mayıs 2002; EUR/USD = 0,9038) düzeyindeydi. Toplam maliyetlerin yaklaşık %38'ini inşaat maliyetleri, yaklaşık %56'sını işletme maliyetleri ve yaklaşık %6'sını sistemi hizmetten çıkarma maliyetleri oluşturuyordu [ 252, Chang ve Hen 2006 ].

Kazı ve ısıtma nedeniyle, termal salma maliyetleri genellikle olay yerinde uygulanan tekniklerden veya toprak yıkama gibi diğer olay yerinde uygulanmayan tekniklerden daha yüksektir.

### Uygulamanın itici gücü

Bu tekniğin uygulanması için itici güç çevre mevzuatıdır.

### Örnek tesisler

- Bohus'taki (İsveç) EKA cıva hücreli klor-alkali tesisi, 1924'ten 2005'e kadar işletildi, klor kapasitesi 100 kt/yıl;
- Taipei'deki (Tayvan) cıva ve diyafram hücreli tesis, 1944'ten 1985'e kadar işletildi, kapasitesi bilinmiyor [ 252, Chang ve Hen 2006 ];
- Amerika Birleşik Devletleri'nde birkaç tam ölçekli ve pilot uygulama [ 266, US EPA 2007 ].

### Referans Literatür

[ 197, Götaverken Miljö 2000 ], [ 245, Euro Chlor 2012 ], [ 252, Chang ve Hen 2006 ], [ 263, Khrapunov ve diğ. 2007 ], [ 266, US EPA 2007 ]

#### 4.4.4.3 Toprak yıkama

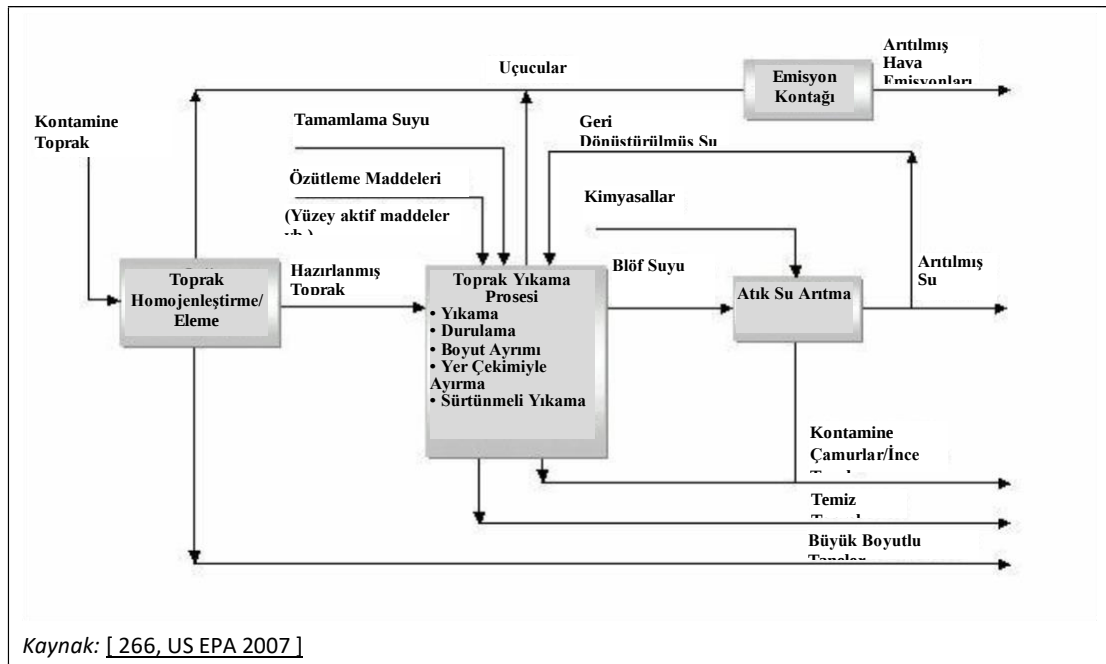
##### Açıklama

Bu teknik, kontamine olmuş toprağın su ile karıştırılmasını ve ardından cıvanın tutunduğu ince parçacıkların ayrılmasını içerir. Element halindeki cıva da topraktan ayrılır.

##### Teknik açıklama

Tablo 4.33'te özet bir açıklama verilmiştir. Yıkamadan önce, toprak genellikle büyük boyutlu parçacıkları çıkarmak için elenir ve ardından homojenleştirilir. Daha sonra organik bileşiklerin ve ağır metallerin uzaklaştırılmasına yardımcı olmak için toprak, süzücü maddeler, yüzey aktif maddeler, asitler veya şelatlama maddeleri gibi kimyasal katkı maddeleri ile zenginleştirilmiş su veya sudan oluşan bir yıkama çözeltisi ile karıştırılır. Parçacıklar boyutlarına göre ayrılır (topraktaki kirleticilerin türüne ve parçacık boyutuna bağlı olarak siklon veya yer çekimiyle ayırma) ve kontaminantlar daha sonra ek işlem gerektiren ince parçacıkla deriştirilir. Daha kaba taneli toprak nispeten temizdir ve genellikle ek işlem gerektirmez. Proseste ki yıkama suyu arıtılır ve proseste yeniden kullanılır veya bertaraf edilir (Şekil 4.12) [ 266, US EPA 2007 ].





**Şekil 4.12: Bir toprak yıkama sisteminin akış şeması**

### Elde edilen çevresel faydalar

Bu tekniğin çevresel faydası, toprağın kontaminasyonunun giderilmesidir.

### Çevresel performans ve işletme verileri

Sidney'deki (Avustralya) Orica klor-alkali tesisinde 2008 yılında toprak yıkama denemeleri yapılmış ve Mayıs 2011'de tam ölçekli bir sistem devreye alınmıştır. Yıkama beş adımı içeriyordu:

1. kaba malzemeyi (çap > 10 cm) uzaklaştırmak için eleme;
2. çapı > 6 mm olan parçacıkları ve element halindeki cıva damlacıklarını uzaklaştırmak için su ile yıkama;
3. adım 2'deki sulu kısmın döner bir ayırıcıda işlenmesi ve element halindeki cıvanın uzaklaştırılması;
4. kalan malzemenin iki elek ('kum' 0,18–6 mm ve 'silt' 0,04–0,18 mm) aracılığıyla elenmesi;
5. adım 4'teki bulamacın bir santrifüjde susuzlaştırılması.

Ancak, toprak yıkama tesisi yeterli ve güvenilir operasyonları sürdüremedi ve Orica 2011 yılında operasyonları durdurma kararı aldı [ 247, Orica 2011 ].

Squamish/British Columbia'daki (Kanada) bir cıva hücreli klor-alkali sahasında, 1999'dan 2003'e kadar cıva ile kontamine olmuş toplam 150 kt toprak ve çamur kazılmıştır. Ağır düzeyde kontamine olmuş toprak stabilize edilip bertaraf edilmek üzere sevk edilirken, daha hafif düzeyde kontamine olmuş toprak sahada yıkanmış ve dolgu olarak yeniden kullanılmıştır [ 264, British Columbia Bakanlığı 2009 ].

Amerika Birleşik Devletleri'nde 1993 yılında bir atık işleme ve geri dönüşüm tesisinde yaklaşık 10.000 m<sup>3</sup> toprak içeren tam ölçekli bir kontaminasyon giderme çalışması gerçekleştirilmiştir. Yıkama çalışması, eleme, ayırma ve köpük yüzdürme işlemlerinden oluşuyordu. Cıva konsantrasyonları 100 mg/kg'den 1 mg/kg'ye düşürülmüştür [ 266, US EPA 2007 ].

### Çapraz ortam etkileri

Yıkama sisteminin inşası ve işletilmesi için bir miktar ham madde ve enerji tüketilmektedir.



Sağlık ve güvenlik üzerinde olumsuz etkileri olan kirleticilerin harekete geçirilmesinden dolayı ek emisyonlar meydana gelebilir. Yıkama, arıtılması gereken kontamine olmuş bir atık su akışının üretilmesi anlamına gelir. Atık gazların ve atık suyun arıtılmasından elde edilen herhangi bir geri kazanılmış metalik cıva veya cıva ile kontamine olmuş atık, daha fazla arıtma ve/veya güvenli bertaraf gerektirir.

**Uygulanabilirlikle ilgili teknik hususlar**

Toprak yıkama, toprağın kazılmasını gerektirir ve bu, mevcut binalar ve yer altı ekipmanları nedeniyle mümkün olmayabilir.

**Ekonomi**

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

**Uygulamanın itici gücü**

Bu tekniğin uygulanması için itici güç çevre mevzuatıdır.

**Örnek tesisler**

- Sidney'deki (Avustralya) Orica cıva hücreli klor-alkali sahası [ 247, Orica 2011 ];
- Squamish/British Columbia'daki (Kanada) Nexen cıva hücreli klor-alkali sahası; 1960'dan 1991'e kadar işletildi, kapasite bilinmiyor [ 264, British Columbia Bakanlığı 2009 ];
- Amerika Birleşik Devletleri'nde birkaç tam ölçekli ve pilot uygulama [ 266, US EPA 2007 ].

**Referans literatür**

[ 247, Orica 2011 ], [ 264, British Columbia Bakanlığı 2009 ], [ 266, US EPA 2007 ]

## 5 MEVCUT EN İYİ TEKNİKLERE (MET) İLİŞKİN

### SONUÇLAR

#### Kapsam

Bu MET sonuçları, 2010/75/AB Direktifi Ek I'de Bölüm 4.2(a) ve 4.2(c)'de belirtilen belirli endüstriyel faaliyetleri, yani tuzlu suyun elektroliziyle klor-alkali kimyasallarının (klor, hidrojen, potasyum hidroksit ve sodyum hidroksit) üretimini kapsar.

Bu MET sonuçları özellikle aşağıdaki prosesleri ve faaliyetleri kapsar:

- tuzun depolanması;
- tuzlu suyun hazırlanması, saflaştırılması ve yeniden doygunlaştırılması;
- tuzlu suyun elektrolizi;
- sodyum/potasyum hidroksitin derişik hale getirilmesi, saflaştırılması, depolanması ve taşınması;
- klorun soğutulması, kurutulması, saflaştırılması, sıkıştırılması, sıvılaştırılması, depolanması ve taşınması;
- hidrojenin soğutulması, saflaştırılması, sıkıştırılması, depolanması ve taşınması;
- cıva hücreli tesislerin membran hücreli tesislere dönüştürülmesi;
- cıva hücreli tesislerin hizmetten çıkarılması;
- klor-alkali üretim sahalarının iyileştirilmesi.

Bu MET sonuçlarında aşağıdaki faaliyetler veya prosesler ele alınmamaktadır:

- klor üretimi için hidroklorik asidin elektrolizi;
- sodyum klorat üretimi için tuzlu suyun elektrolizi; bu, Büyük Hacimli İnorganik Kimyasallar – Katılar ve Diğer Sanayi (LVIC-S) hakkındaki MET referans belgesi kapsamındadır;
- alkali veya toprak alkali metaller ve klor üretimi için erimiş tuzların elektrolizi; bu, Demir Dışı Metal Endüstrileri (NFM) hakkındaki MET referans belgesi kapsamındadır;
- cıva hücresi tekniği ile üretilen alkali metal amalgam kullanılarak alkolatlar, ditiyonitler ve alkali metaller gibi özel ürünlerin üretimi;
- elektroliz dışındaki proseslerle klor, hidrojen veya sodyum/potasyum hidroksit üretimi.

Bu MET sonuçlarında klor-alkali üretiminin aşağıdaki yönleri ele alınmamaktadır çünkü bunlar Kimya Sektöründe Yaygın Atık Su ve Atık Gaz Arıtma/Yönetim Sistemlerine (CWW) ilişkin MET referans belgesi kapsamında yer almaktadır:

- akış yönündeki bir arıtma tesisinde atık suyun arıtılması;
- çevre yönetim sistemleri;
- güürültü emisyonları.

Bu MET sonuçlarının kapsamına giren faaliyetlerle ilgili olabilecek diğer referans belgeler ise şunlardır:

| Referans belge                                                                                | Konu                                                           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| Kimya Sektöründe Yaygın Atık Su ve Atık Gaz Arıtma/Yönetim Sistemlerine İlişkin MET-Ref (CWW) | Yaygın atık su ve atık gaz arıtma/yönetim sistemleri           |
| Ekonomi ve Çapraz Ortam Etkileri (ECM)                                                        | Tekniklerin ekonomisi ve çapraz ortam etkileri                 |
| Depolamadan Kaynaklanan Emisyonlar (EFS)                                                      | Malzemelerin depolanması ve elleçlenmesi                       |
| Enerji Verimliliği (ENE)                                                                      | Enerji verimliliğinin genel yönleri                            |
| Endüstriyel Soğutma Sistemleri (ICS)                                                          | Su ile dolaylı soğutma                                         |
| Büyük Yakma Tesisleri (LCP)                                                                   | 50 MW veya daha fazla nominal ısı girişi sahip yakma tesisleri |
| Genel İzleme İlkeleri (MON)                                                                   | Emisyonların ve tüketim izlemenin genel yönleri                |
| Atık Yakma (WI)                                                                               | Atık yakma                                                     |
| Atık Arıtma Endüstrileri (WT)                                                                 | Atık arıtma                                                    |

## Genel hususlar

Bu MET sonuçlarında listelenen ve açıklanan teknikler ne normatif ne de kapsamlıdır. Asgari olarak eş değer bir çevre koruma düzeyi sağlayan diğer teknikler de kullanılabilir.

Aksi belirtilmedikçe, MET sonuçları genel olarak uygulanabilir.

Bu MET sonuçlarında verilen hava emisyonları için mevcut en iyi tekniklerle ilişkili emisyon seviyeleri (MET-İES'ler) şunları ifade eder:

- su içeriği düşüldükten sonra ancak oksijen içeriği düzeltilmeden, standart koşullar altında (273,15 K, 101,3 kPa) atık gaz hacmi başına salınan maddelerin kütlesi olarak ifade edilen  $\text{mg/m}^3$  cinsinden konsantrasyon seviyeleri;

Bu MET sonuçlarında verilen su emisyonları için MET-İES'ler aşağıdakileri ifade eder:

- atık su hacmi başına salınan maddelerin kütlesi olarak ifade edilen  $\text{mg/l}$  cinsinden konsantrasyon seviyeleri.

## Tanımlar

Bu MET sonuçları kapsamında aşağıdaki tanımlar geçerlidir:

| Kullanılan terim                                         | Tanım                                                                                                                                                                                                               |
|----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Yeni tesis                                               | Bu MET sonuçlarının yayımlanmasının ardından tesis sahasında ilk kez çalıştırılan bir tesis veya yine bu MET sonuçlarının yayımlanmasının ardından tesis sahasının mevcut temelleri üzerine yeni kurulan bir tesis. |
| Mevcut tesis                                             | Yeni olmayan bir tesis.                                                                                                                                                                                             |
| Yeni klor sıvılaştırma ünitesi                           | Bu MET sonuçlarının yayımlanmasının ardından tesiste ilk kez çalıştırılan bir klor sıvılaştırma ünitesi veya bu MET sonuçlarının yayımlanmasının ardından bir klor sıvılaştırma ünitesinin yerine gelen bir ünite.  |
| Cl <sub>2</sub> olarak ifade edilen klor ve klor dioksit | Birlikte ölçülen ve Cl <sub>2</sub> olarak ifade edilen klor (Cl <sub>2</sub> ) ve klor dioksit (ClO <sub>2</sub> ) toplamı.                                                                                        |
| Cl <sub>2</sub> olarak ifade edilen serbest klor         | Birlikte ölçülen ve Cl <sub>2</sub> olarak ifade edilen çözünmüş element halindeki klor, hipoklorit, hipokloröz asit, çözünmüş element halindeki brom, hipobromit ve hipobromik asit toplamı.                       |
| Hg olarak ifade edilen cıva                              | Birlikte ölçülen ve Hg olarak ifade edilen tüm inorganik ve organik cıva türlerinin toplamı.                                                                                                                        |

## MET sonuçları

### 5.1 Hücre tekniği

**MET 1. Klor-alkali üretimi için MET, aşağıda verilen tekniklerden birinin veya birkaçının kullanılmasıdır. Cıva hücresi tekniği hiçbir koşulda MET olarak kabul edilemez. Asbestli diyaframların kullanımı MET değildir.**

|   | Teknik                               | Açıklama                                                                                                                                                                                       | Uygulanabilirlik                                              |
|---|--------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| a | Çift kutuplu membran hücresi tekniği | Membran hücreleri, bir membranla ayrılan bir anot ve bir katottan oluşur. Çift kutuplu bir konfigürasyonda, her bir membran hücresi seri devre olarak bağlanır.                                | Genel olarak uygulanabilir.                                   |
| b | Tek kutuplu membran hücresi tekniği  | Membran hücreleri, bir membranla ayrılan bir anot ve bir katottan oluşur. Tek kutuplu bir konfigürasyonda, her bir membran hücresi paralel devre olarak bağlanır.                              | Klor kapasitesi > 20 kt/yıl olan yeni tesislerde uygulanamaz. |
| c | Asbestsiz diyafram hücresi tekniği   | Asbestsiz diyafram hücreleri, asbestsiz bir diyaframla ayrılan bir anot ve bir katottan oluşur. Her bir diyafram hücresi seri (çift kutuplu) veya paralel (tek kutuplu) devre olarak bağlanır. | Genel olarak uygulanabilir.                                   |

## 5.2 Cıva hücreli tesislerin hizmetten çıkarılması veya dönüştürülmesi

**MET 2. Cıva hücreli tesislerin hizmetten çıkarılması veya dönüştürülmesi sırasında cıva emisyonlarını azaltmak ve cıva ile kontamine olmuş atık oluşumunu azaltmak için MET, aşağıdaki özelliklerin hepsini içeren bir hizmetten çıkarma planını hazırlamak ve uygulamaktır:**

- (i.) hazırlama ve uygulamanın tüm aşamalarında eski tesisin işletmesinde deneyimli bazı personelin sürece dahil edilmesi;
- (ii.) uygulamanın tüm aşamaları için prosedür ve talimatların sağlanması;
- (iii.) cıva kullanımı konusunda deneyimi olmayan personel için ayrıntılı bir eğitim ve denetim programının sağlanması;
- (iv) geri kazanılacak metalik cıva miktarının belirlenmesi, bertaraf edilecek atık miktarının ve içerdiği cıva kontaminasyonunun tahmini;
- (v.) aşağıdaki özelliklere sahip çalışma alanlarının sağlanması:
  - (a) bir çatı ile örtülü;
  - (b) cıva dökülmelerini bir toplama havuzuna yönlendirmek için düz, eğimli, geçirimsiz bir zemin ile donatılmış;
  - (c) iyi aydınlatılmış;
  - (d) cıva emebilecek engellerden ve kalıntılardan arındırılmış;
  - (e) yıkama için su şebekesine bağlı;
  - (f) bir atık su arıtma sistemine bağlı;
- (vi.) aşağıdaki yöntemlerle hücrelerin boşaltılması ve metalik cıvanın kaplara aktarılması:
  - (a) sistemin mümkünse kapalı tutulması;
  - (b) cıvanın yıkanması;
  - (c) mümkünse cazibeli aktarımı kullanmak;
  - (d) gerekirse, cıvadan katı safsızlıkların giderilmesi;
  - (e) kapların hacimsel kapasitelerinin  $\leq 80\%$ 'ine kadar doldurulması;
  - (f) doludan sonra kapların hava geçirmez şekilde kapatılması;
  - (g) boş hücrelerin yıkanması ve ardından su ile doldurulması;
- (vii.) tüm sökme ve yıkma işlemlerinin aşağıdaki yollarla gerçekleştirilmesi:
  - (a) mümkünse, ekipmanlarda sıcak kesim yerine soğuk kesim uygulanması;
  - (b) kontamine ekipmanların uygun alanlarda depolanması;
  - (c) çalışma alanının zemininin sık sık yıkanması;
  - (d) aktif karbon filtreli çekme ekipmanı kullanılarak cıva dökülmelerinin hızlı bir şekilde temizlenmesi;
  - (e) atık akışlarının hesaplanması;
  - (f) cıva ile kontamine atıkların kontamine olmayan atıklardan ayrılması;
  - (g) mekanik ve fiziksel arıtma teknikleri (örneğin yıkama, ultrasonik titreşim, elektrikli süpürgeler), kimyasal arıtma teknikleri (örneğin hipoklorit, klorlu tuzlu su veya hidrojen peroksit ile yıkama) ve/veya ısı işlem teknikleri (örneğin damıtma) kullanılarak cıva ile kontamine olmuş atıkların kontaminasyonunun giderilmesi;
  - (h) mümkünse, kontaminasyonu giderilmiş ekipmanların yeniden kullanılması veya geri dönüştürülmesi;
  - (i) hücre odası binasının duvarları ve zemini temizlenerek kontaminasyonunun giderilmesi ve ardından bina yeniden kullanılacaksa geçirimsiz bir yüzey sağlamak için kaplama veya boyama yapılması;
  - (j) tesis içindeki veya çevresindeki atık su toplama sistemlerinin kontaminasyonunun giderilmesi veya yenilenmesi;
  - (k) yüksek konsantrasyonlarda cıva beklenen durumlarda çalışma alanının sınırlandırılması ve havalandırma havasının arıtılması (örneğin yüksek basınçlı yıkama için); arıtma teknikleri

havalandırma havası için, iyotlu veya kükürtlü aktif karbon üzerinde yüzeye tutundurma, hipoklorit veya klorlu tuzlu su ile yıkama veya katı cıva diklorür oluşturmak için klor eklenmesi;

- (l) koruyucu ekipmanların temizlenmesinden kaynaklanan çamaşır yıkama suyu dahil olmak üzere cıva içeren atık suyun arıtılması;
- (m) hizmetten çıkarma veya dönüştürmenin tamamlanmasından sonra da uygun bir süre boyunca hava, su ve atıklardaki cıvanın izlenmesi;

(viii) gerekirse metalik cıvanın sahada aşağıdaki özelliklere sahip depolama tesislerinde ara depolanması:

- (a) iyi aydınlatılmış ve hava koşullarına dayanıklı;
- (b) herhangi bir kabın sıvı hacminin %110'unu tutabilen uygun bir ikincil muhafaza ile donatılmış;
- (c) cıva emebilecek engellerden ve kalıntılardan arındırılmış;
- (d) aktif karbon filtreli çekme ekipmanları ile donatılmış;
- (e) hem görsel olarak hem de cıva izleme ekipmanları ile periyodik olarak

denetlenen; (ix.) gerekirse, atıkların taşınması, olası ek artımı ve bertarafı.

**MET 3. Cıva hücreli tesislerin hizmetten çıkarılması veya dönüştürülmesi sırasında suya salınan cıva emisyonlarını azaltmak için MET, aşağıda verilen tekniklerden birini veya birkaçını kullanmaktır.**

|   | Teknik                                        | Açıklama                                                                                                                                                                                                                          |
|---|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| a | Oksitleme ve iyon değişimi                    | Hipoklorit, klor veya hidrojen peroksit gibi oksitleyici maddeler, cıvayı daha sonra iyon değişim reçineleriyle giderilecek olan tamamen oksitlenmiş formuna dönüştürmek için kullanılır.                                         |
| b | Oksitleme ve çöktürme                         | Hipoklorit, klor veya hidrojen peroksit gibi oksitleyici maddeler, cıvayı cıva sülfid olarak çöktürmenin ardından filtrelemeyle giderilecek olan tamamen oksitlenmiş formuna dönüştürmek için kullanılır.                         |
| c | İndirgeme ve aktif karbonda yüzeye tutundurma | Hidroksilamin gibi indirgeyici maddeler, cıvayı, daha sonra birleşme ve metalik cıvanın geri kazanımı ve ardından aktif karbon üzerinde yüzeye tutundurma ile giderilecek element formuna tam olarak dönüştürmek için kullanılır. |

Hizmetten çıkarma veya dönüştürme sırasında cıva arıtma ünitesinin çıkışında suya salınan cıva emisyonları için Hg olarak ifade edilen **MET ile ilişkili çevresel performans seviyesi** <sup>(1)</sup>, günlük olarak alınan 24 saatlik akış orantılı kompozit numunelerde 3 - 15 µg/l'dir. İlişkili izleme MET 7'de açıklanmıştır.

<sup>(1)</sup> Bu performans seviyesinin normal çalışma koşullarıyla ilgili olmadığı göz önüne alındığında, Endüstriyel Emisyonlar Direktifinin (2010/75/AB) 3(13) Maddesi bağlamında Mevcut En İyi Tekniklerle ilişkili bir emisyon seviyesi değildir.

### 5.3 Atık su oluşumu

**MET 4.** Atık su oluşumunu azaltmak için MET, aşağıda verilen tekniklerin bir kombinasyonunu kullanmaktır.

|   | Teknik                                                            | Açıklama                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | Uygulanabilirlik                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|---|-------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| a | Tuzlu su devridaimi                                               | Elektroliz hücrelerinde kalan az miktarda tuzlu su, katı tuzla veya buharlaştırılarak yeniden doyurulur ve hücrelere geri verilir.                                                                                                                                                                               | Diyafram hücreli tesislerde uygulanamaz. Bol tuz ve su kaynakları ile birlikte yüksek klorür emisyon seviyelerini tolere eden tuz alan bir su kütlesi mevcut olduğunda, çözelti madenciliğiyle hazırlanan tuzlu su kullanan membran hücreli tesislerde uygulanamaz. Diğer üretim birimlerinde tuzlu su tahliyesini kullanan membran hücreli tesislerde uygulanamaz. |
| b | Diğer proses akışlarının geri dönüşümü                            | Klor, sodyum/potasyum hidroksit ve hidrojen işlemeden gelen kondensatlar gibi klor-alkali tesisinden kaynaklanan proses akışları, prosesin çeşitli aşamalarına geri beslenir. Geri dönüşüm derecesi, proses akışının geri döndürüldüğü sıvı akışının saflık gereksinimleri ve tesisin su dengesi ile sınırlıdır. | Genel olarak uygulanabilir.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| c | Diğer üretim proseslerinden tuz içeren atık suların geri dönüşümü | Diğer üretim proseslerinden tuz içeren atık su arıtılır ve tuzlu su sistemine geri beslenir. Geri dönüşüm derecesi, tuzlu su sisteminin saflık gereksinimleri ve tesisin su dengesi ile sınırlıdır.                                                                                                              | Bu atık suyun ek arıtımının çevreye faydadan çok zararı olduğu tesislerde uygulanamaz.                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| d | Çözelti madenciliği için atık su kullanımı                        | Klor-alkali tesisinden çıkan atık su arıtılır ve tuz madenine geri pompalanır.                                                                                                                                                                                                                                   | Diğer üretim birimlerinde tuzlu su tahliyesini kullanan membran hücreli tesislerde uygulanamaz. Maden tesisten önemli ölçüde daha yüksek bir rakımda bulunuyorsa uygulanamaz.                                                                                                                                                                                       |
| e | Tuzlu su filtreleme çamurlarının derişik hale getirilmesi         | Tuzlu su filtreleme çamurları filtre preslerinde, döner tamburlu vakum filtrelerinde veya santrifüjlerde deriştirilir. Kalan su, tuzlu su sistemine geri beslenir.                                                                                                                                               | Tuzlu su filtreleme çamurları kuru topak olarak çıkarılabiliyorsa uygulanamaz. Çözelti madenciliği için atık suyu yeniden kullanan tesislerde uygulanamaz.                                                                                                                                                                                                          |
| f | Nano-filtreleme                                                   | Tuzlu su tahliyesinde sülfatı deriştirmek ve böylece atık su miktarını azaltmak için kullanılan, yaklaşık 1 nm'lik gözenek boyutlarına sahip özel bir membranlı filtreleme türü.                                                                                                                                 | Tuzlu su tahliye hızı sülfat derişimine göre belirleniyorsa, tuzlu su devridaimi olan membran hücreli tesislerde uygulanabilir.                                                                                                                                                                                                                                     |
| g | Klorat emisyonlarını azaltma teknikleri                           | Klorat emisyonlarını azaltma teknikleri MET 14'te açıklanmıştır. Bu teknikler tuzlu su tahliye miktarını azaltır.                                                                                                                                                                                                | Tuzlu su tahliye hızı klorat derişimine göre belirleniyorsa, tuzlu su devridaimi olan membran hücreli tesislerde uygulanabilir.                                                                                                                                                                                                                                     |



## 5.4 Enerji verimliliği

**MET 5.** Elektroliz prosesinde enerjiyi verimli kullanmak için MET, aşağıda verilen tekniklerin bir kombinasyonunu kullanmaktır.

|   | Teknik                                        | Açıklama                                                                                                                                                                                          | Uygulanabilirlik                                                                      |
|---|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| a | Yüksek performanslı membranlar                | Yüksek performanslı membranlar, belirli çalışma koşulları altında mekanik ve kimyasal kararlılık sağlar, az voltaj düşüşü ve yüksek akım verimliliği gösterirler.                                 | Membran hücreli tesislere, ömürlerinin sonunda membranlar yenilenirken uygulanabilir. |
| b | Asbestsiz diyaframlar                         | Asbestsiz diyaframlar, bir florokarbon polimerinden ve zirkonyum dioksit gibi dolgu maddelerinden oluşur. Bu diyaframlar, asbestli diyaframlara göre daha düşük direnç aşırı gerilimine sahiptir. | Genel olarak uygulanabilir.                                                           |
| c | Yüksek performanslı elektrotlar ve kaplamalar | İyileştirilmiş gaz salımlı (düşük gaz kabarcığı aşırı gerilimi) ve düşük elektrot aşırı gerilimli elektrotlar ve kaplamalar.                                                                      | Kullanım ömrü sonunda kaplamalar yenilenirken uygulanabilir.                          |
| d | Yüksek saflıkta tuzlu su                      | Tuzlu su, elektrotların ve diyaframların/membranların kontaminasyonunu en aza indirmek için yeterince saflaştırılır; aksi takdirde enerji tüketimi yükselir.                                      | Genel olarak uygulanabilir.                                                           |

**MET 6.** Enerjiyi verimli kullanmak için MET, elektrolizde ortak ürün olarak üretilen hidrojenin kimyasal reaktif veya yakıt olarak kullanımını en üst düzeye çıkarmaktır.

### Açıklama

Hidrojen, kimyasal reaksiyonlarda (örneğin amonyak, hidrojen peroksit, hidroklorik asit ve metanol üretimi; organik bileşiklerin indirgenmesi; petrolün hidrodesülfürizasyonu; yağların ve greslerin hidrojenasyonu; poliolefin üretiminde zincir sonlandırma) veya yanma prosesinde buhar ve/veya elektrik üretmek veya bir fırını ısıtmak için yakıt olarak kullanılabilir. Hidrojenin kullanım düzeyi çeşitli faktörlere bağlıdır (örneğin sahada reaktif olarak hidrojen talebi, sahadaki buhar talebi, potansiyel kullanıcılara uzaklık).

## 5.5 Emisyonların izlenmesi

**MET 7.** MET, EN standartlarına uygun izleme tekniklerini kullanarak, hava ve su emisyonları aşağıda verilen asgari sıklıkta izlemektir. EN standartları mevcut değilse MET, eş değer bilimsel nitelikteki verilerin sunulmasını sağlayan ISO standartlarını veya ulusal ya da diğer uluslararası standartları kullanmaktadır.

| Alıcı ortam | Madde(ler)                                                              | Numune alma noktası              | Yöntem                                                                                                                           | Standart(lar)                    | Asgari izleme sıklığı                   | İzlemenin ilişkili olduğu MET |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------|
| Hava        | Cl <sub>2</sub> olarak ifade edilen klor ve klor dioksit <sup>(1)</sup> | Klor soğurma ünitesi çıkışı      | Elektrokimyasal hücreler                                                                                                         | EN veya ISO standardı yok        | Sürekli                                 | —                             |
|             |                                                                         |                                  | Bir çözelti içinde soğurma ve sonrasında analiz                                                                                  | EN veya ISO standardı yok        | Yıllık (en az üç ardışık saatlik ölçüm) | MET 8                         |
| Su          | Klorat                                                                  | Emisyonun tesisi terk ettiği yer | İyon kromatografisi                                                                                                              | EN ISO 10304–4                   | Aylık                                   | MET 14                        |
|             | Klorür                                                                  | Tuzlu su tahliyesi               | İyon kromatografisi veya akış analizi                                                                                            | EN ISO 10304–1 veya EN ISO 15682 | Aylık                                   | MET 12                        |
|             | Serbest klor <sup>(1)</sup>                                             | Kaynağa yakın                    | İndirgenme potansiyeli                                                                                                           | EN veya ISO standardı yok        | Sürekli                                 | —                             |
|             |                                                                         | Emisyonun tesisi terk ettiği yer | Serbest klor                                                                                                                     | EN ISO 7393–1 veya –2            | Aylık                                   | MET 13                        |
|             | Halojenli organik bileşikler                                            | Tuzlu su tahliyesi               | Yüzeye tutunabilen organik olarak bağlı halojenler (AOX)                                                                         | EN ISO 9562 Ek A                 | Yıllık                                  | MET 15                        |
|             | Cıva                                                                    | Cıva arıtma ünitesinin çıkışı    | Atomik soğurma spektrometrisi veya atomik floresan spektrometrisi                                                                | EN ISO 12846 veya EN ISO 17852   | Günlük                                  | MET 3                         |
|             | Sülfat                                                                  | Tuzlu su tahliyesi               | İyon kromatografisi                                                                                                              | EN ISO 10304–1                   | Yıllık                                  | —                             |
|             | İlgili ağır metaller (örneğin nikel, bakır)                             | Tuzlu su tahliyesi               | Endüktif olarak eşleştirilmiş plazma optik emisyon spektrometrisi veya endüktif olarak eşleştirilmiş plazma kütle spektrometrisi | EN ISO 11885 veya EN ISO 17294-2 | Yıllık                                  | —                             |

(1) İzleme, belirtildiği gibi hem sürekli hem de periyodik izlemeyi kapsar.

## 5.6 Hava emisyonları

**MET 8. Klorun işlenmesinden kaynaklanan kanalizasyon klor ve klor dioksit hava emisyonlarını azaltmak için MET, aşağıdaki özelliklerin uygun bir kombinasyonunu içeren bir klor soğurma ünitesi tasarlamak, sürdürmek ve işletmektir:**

- (i.) yıkama sıvısı olarak alkali bir çözelti (örneğin sodyum hidroksit çözeltisi) içeren dolgu kolonlar ve/veya ejektörlere dayanan soğurma ünitesi;
- (ii.) klor dioksit konsantrasyonlarını azaltmak için gerekirse hidrojen peroksit dozlama ekipmanı veya hidrojen peroksitli ayrı bir ıslak gaz yıkayıcı;
- (iii.) üretilen klor miktarı ve akış hızı (tesis durdurulana kadar yeterli bir süre boyunca tüm hücre odası üretiminin soğurulması) açısından en kötü durum senaryosu (bir risk değerlendirmesiyle oluşturulan) için uygun boyut;
- (iv.) her zaman bir fazlalık sağlamaya uygun yıkama sıvısı kaynağının boyutu ve depolama kapasitesi;
- (v.) dolgu kolonlar kullanılıyorsa, boyutları her zaman taşmayı önleyecek şekilde olmalıdır;
- (vi.) sıvı klorun soğurma ünitesine girmesinin önlenmesi; (vii.) yıkama sıvısının klor sistemine geri akışının önlenmesi; (viii.) soğurma ünitesinde katı çökmesinin önlenmesi;
- (ix.) soğurma ünitesindeki sıcaklığı her zaman 55 °C'nin altında tutmak için ısı eşanjörlerinin kullanılması;
- (x.) patlayıcı gaz karışımlarının oluşmasını önlemek için klor soğurmadan sonra seyreltme havasının sağlanması;
- (xi.) her zaman aşırı aşındırıcı koşullara dayanıklı yapı malzemelerinin kullanılması;
- (xii.) çalışan ekipmanla seri olarak bağlı ek bir yıkayıcı, yer çekimi ile yıkayıcıyı besleyen yıkama sıvısı içeren bir acil durum tankı, hazırda bekleyen ve yedek fanlar, hazırda bekleyen ve yedek pompalar gibi yedek ekipmanların kullanılması;
- (xiii.) kritik elektrikli ekipmanlar için bağımsız bir yedekleme sisteminin sağlanması;
- (xiv.) bu sistem ve geçiş üzerinde yapılacak periyodik testler de dahil olmak üzere, acil durumlarda yedek sisteme otomatik geçiş sağlanması;
- (xv.) aşağıdaki parametreler için bir izleme ve alarm sisteminin sağlanması:
  - (a) soğurma ünitesinin çıkışında ve çevresinde klor;
  - (b) yıkama sıvılarının sıcaklığı;
  - (c) yıkama sıvılarının indirgenme potansiyeli ve alkalitesi;
  - (d) emme basıncı;
  - (e) yıkama sıvılarının akış hızı.

Birlikte ölçülen ve  $\text{Cl}_2$  olarak ifade edilen klor ve klor dioksit için **MET ile ilişkili emisyon seviyesi**, klor soğurma ünitesi çıkışında yılda en az bir kez gerçekleştirilen en az üç ardışık saatlik ölçümün ortalama değeri olarak 0,2–1,0 mg/m<sup>3</sup>'tür. İlişkili izleme MET 7'de açıklanmıştır.

**MET 9. Azot triklorürün ortadan kaldırılması veya artık gazdan klorun geri kazanılması için karbon tetraklorür kullanımı MET değildir.**

**MET 10.** Yeni klor sıvılaştırma ünitelerinde, yüksek küresel ısınma potansiyeline sahip ve her halükarda bu potansiyeli 150'den yüksek (örneğin birçok hidroflorokarbon (HFC)) soğutucu akışkanların kullanılması MET olarak kabul edilemez.

**Açıklama**

Uygun soğutucu akışkanlar örneğin şunları içerir:

- iki soğutma devresinde karbondioksit ve amonyak kombinasyonu;
- klor;
- su.

**Uygulanabilirlik**

Soğutucu akışkan bölümünde, işletme güvenliği ve enerji verimliliği hesaba katılmalıdır.

## 5.7 Su emisyonları

**MET 11.** Kirletici su emisyonlarını azaltmak için MET, aşağıda verilen tekniklerin uygun bir kombinasyonunu kullanmaktır.

|   | Teknik                       | Açıklama                                                                                                                  |
|---|------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| a | Proses entegre teknikler (1) | Kirleticilerin oluşumunu önleyen veya azaltan teknikler                                                                   |
| b | Kaynakta atık su arıtma (1)  | Atık su toplama sistemine deşarj edilmeden önce kirleticileri azaltma veya geri kazanma teknikleri                        |
| c | Atık su ön arıtma (2)        | Nihai atık su arıtımından önce kirleticileri azaltma teknikleri                                                           |
| d | Nihai atık su arıtma (2)     | Bir alıcı su kütlesine deşarj edilmeden önce mekanik, fiziko-kimyasal ve/veya biyolojik tekniklerle nihai atık su arıtımı |

(1) MET 1, 4, 12, 13, 14 ve 15 kapsamındadır.  
 (2) Kimya Sektöründe Yaygın Atık Su ve Atık Gaz Arıtma/Yönetim Sistemlerine ilişkin MET referans belgesi (CWW MET-Ref) kapsamındadır.

**MET 12.** Klor-alkali tesisinden kaynaklanan klorür su emisyonlarını azaltmak için MET, MET 4'te verilen tekniklerin bir kombinasyonunu kullanmaktır.

**MET 13.** Klor-alkali tesisinden kaynaklanan serbest klor su emisyonlarını azaltmak için MET, aşağıda verilen tekniklerden birini veya birkaçını birlikte kullanarak serbest klor içeren atık su akımlarını kaynağa mümkün olduğunca yakın bir yerde arıtmak ve klorun sıyrılmasını ve/veya halojenli organik bileşiklerin oluşumunu önlemektir.

|   | Teknik                | Açıklama                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|---|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| a | Kimyasal indirgeme    | Serbest klor, karıştırılan tanklarda sülfid ve hidrojen peroksit gibi indirgeyici maddelerle reaksiyona girerek yok edilir.                                                                                                                                                                               |
| b | Katalitik ayrıştırma  | Serbest klor, katalitik sabit yataklı reaktörlerde klorür ve oksijene ayrıştırılır. Katalizör, bir alüminyum destek üzerinde demir ile desteklenen bir nikel oksit olabilir.                                                                                                                              |
| c | Termal ayrıştırma     | Serbest klor, yaklaşık 70 °C'de termal ayrıştırma ile klorür ve klorata dönüştürülür. Ortaya çıkan atık su, klorat ve bromat emisyonlarını azaltmak için daha fazla arıtma gerektirir (MET 14).                                                                                                           |
| d | Asidik ayrıştırma     | Serbest klor, asitlendirme ile ayrıştırılır ve daha sonra klor bırakılır ve geri kazanılır. Asidik ayrıştırma ayrı bir reaktörde veya atık suyun tuzlu su sistemine geri döndürülmesiyle gerçekleştirilebilir. Atık suyun tuzlu su devresine geri döndürülme derecesi, tesisin su dengesi ile sınırlıdır. |
| e | Atık su geri dönüşümü | Klor-alkali tesisinin atık suları diğer üretim birimlerine geri döndürülür.                                                                                                                                                                                                                               |

Cl<sub>2</sub> olarak ifade edilen serbest klor için **MET ile ilişkili emisyon seviyesi**, emisyonun tesisten çıktığı noktada en az ayda bir kez alınan anlık numunelerde 0,05–0,2 mg/l'dir. İlişkili izleme MET 7'de açıklanmıştır.

**MET 14. Klor-alkali tesisinden kaynaklanan klorat su emisyonlarını azaltmak için MET, aşağıda verilen tekniklerden birinin veya birkaçının kullanılmasıdır.**

|   | Teknik                                                                   | Açıklama                                                                                                                                                                            | Uygulanabilirlik                                                                                                                                              |
|---|--------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| a | Yüksek performanslı membranlar                                           | Belirli çalışma koşulları altında mekanik ve kimyasal kararlılık sağlayan ve klorat oluşumunu azaltan yüksek akım verimliliğine sahip membranlar.                                   | Membran hücreli tesislere, ömürlerinin sonunda membranlar yenilenirken uygulanabilir.                                                                         |
| b | Yüksek performanslı kaplamalar                                           | Klorat oluşumunun azalmasına ve anotta oksijen oluşumunun artmasına neden olan düşük elektrot aşırı gerilimine sahip kaplamalar.                                                    | Kullanım ömrü sonunda kaplamalar yenilenirken uygulanabilir. Uygulanabilirlik, üretilen klorun kalite gereksinimleri (oksijen derişimi) ile sınırlı olabilir. |
| c | Yüksek saflıkta tuzlu su                                                 | Tuzlu su, elektrot ve diyaframların/membranların kontaminasyonunu en aza indirmek amacıyla yeterince saflaştırılır; aksi takdirde klorat oluşumu artabilir.                         | Genel olarak uygulanabilir.                                                                                                                                   |
| d | Tuzlu suyun asitleştirilmesi                                             | Tuzlu su, klorat oluşumunu azaltmak için elektrolizden önce asitlendirilir. Asitlenme derecesi, kullanılan ekipmanların (örneğin, membranlar ve anotlar) öz direnci ile sınırlıdır. | Genel olarak uygulanabilir.                                                                                                                                   |
| e | Asidik indirgeme                                                         | Klorat, 0 pH değerlerinde ve 85 ° C'nin üzerindeki sıcaklıklarda hidroklorik asit ile indirgenir.                                                                                   | Tek geçişli tuzlu su tesislerinde uygulanamaz.                                                                                                                |
| f | Katalitik indirgeme                                                      | Basıncılı damlama yataklı bir reaktörde, klorat, üç fazlı bir reaksiyonda hidrojen ve bir rodyum katalizörü kullanılarak klorüre indirgenir.                                        | Tek geçişli tuzlu su tesislerinde uygulanamaz.                                                                                                                |
| g | Diğer üretim birimlerinde klorat içeren atık su akışlarının kullanılması | Klor-alkali tesisinden çıkan atık su akışları, diğer üretim birimlerine ve en çok bir sodyum klorat üretim biriminin tuzlu su sistemine geri döndürülür.                            | Diğer üretim birimlerinde bu kalitedeki atık su akışlarından yararlanabilen sahalarla sınırlıdır.                                                             |

**MET 15. Klor-alkali tesisinden kaynaklanan halojenli organik bileşiklerin su emisyonlarını azaltmak için MET, aşağıda verilen tekniklerin bir kombinasyonunu kullanmaktır.**

|   | Teknik                                          | Açıklama                                                                                                                                                                                                                             |
|---|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| a | Tuz ve yardımcı malzemelerin seçimi ve kontrolü | Tuz ve yardımcı malzemeler, tuzlu sudaki organik kontaminantların seviyesini düşürmek üzere seçilir ve kontrol edilir.                                                                                                               |
| b | Su saflaştırma                                  | Membranla filtreleme, iyon değişimi, kızılotesi radyasyon ve aktif karbon üzerinde yüzeye tutundurma gibi teknikler, tuzlu sudaki organik kontaminantların seviyesini düşürmek üzere proses suyunu saflaştırmak için kullanılabilir. |
| c | Ekipman seçimi ve kontrolü                      | Organik kontaminantların tuzlu suya sızma olasılığını azaltmak için hücreler, tüpler, valfler ve pompalar gibi ekipmanlar dikkatlice seçilir.                                                                                        |

## 5.8 Atık oluşumu

**MET 16.** Bertaraf için gönderilen kullanılmış sülfürik asit miktarını azaltmak için MET, aşağıda verilen tekniklerden birinin veya birkaçının birlikte kullanılmasıdır. Kullanılmamış reaktiflerle klor kurutmada kullanılmış sülfürik asidin nötralizasyonu MET değildir.

|   | Teknik                            | Açıklama                                                                                                                                                                                  | Uygulanabilirlik                                                                                    |
|---|-----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| a | Sahada veya saha dışında kullanım | Kullanılmış asit, prosesteki ve atık sudaki pH derecesini kontrol etmek veya fazla hipokloriti yok etmek gibi başka amaçlar için kullanılır.                                              | Bu kalitedeki kullanılmış asit için saha içi veya saha dışı talebi olan sahalarda uygulanabilir.    |
| b | Yeniden deriştirme                | Kullanılmış asit, kükürt trioksit kullanımıyla güçlendirilerek veya dolaylı ısıtma yoluyla, vakum altında kapalı devre buharlaştırıcılarda sahada veya saha dışında yeniden deriştirilir. | Saha dışında yeniden deriştirme, yakınlarda bir hizmet sağlayıcının bulunduğu sahalarla sınırlıdır. |

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ağırlıkça %96) olarak ifade edilen, bertaraf için gönderilen kullanılmış sülfürik asit miktarı için **MET ile ilişkili çevresel performans seviyesi**, üretilen her bir ton klor için ≤ 0,1 kg'dır.

## 5.9 Saha iyileştirme

**MET 17. Toprağın, yer altı sularının ve havanın kontaminasyonunu azaltmak ve ayrıca kirlетici dağılımını ve kontamine klor-alkali alanlarından biyotaya aktarımı durdurmak için MET, aşağıdaki özelliklerin tümünü içeren bir saha iyileştirme planı tasarlamak ve uygulamaktır:**

- (i.) maruz kalma yollarını ve kontaminasyonun yayılmasını kesmek için acil durum tekniklerinin uygulanması;
- (ii.) kontaminasyonun (örneğin cıva, PCDD'ler/PCDF'ler, poliklorlu naftalinler) kaynağını, kapsamını ve bileşimini belirlemek için masa başı çalışması;
- (iii.) anketler ve bir raporun hazırlanması da dahil olmak üzere kontaminasyonun nitelik değerlendirmesi;
- (iv.) sahanın mevcut ve gelecekteki onaylanmış kullanımının bir fonksiyonu olarak zaman ve mekan üzerinden risk değerlendirmesi;
- (v.) aşağıdakileri içeren bir mühendislik projesinin hazırlanması:
  - (a) kontaminasyon giderme ve/veya kalıcı sınırlama;
  - (b) zaman çizelgeleri;
  - (c) izleme planı;
  - (d) hedefe ulaşmak için finansal planlama ve yatırım;
- (vi.) mühendislik projesinin uygulanması, böylece sahanın mevcut ve gelecekteki onaylanmış kullanımı dikkate alınarak, insan sağlığı veya çevre için artık önemli bir risk oluşturmaması. Diğer yükümlülöklere bağılı olarak, mühendislik projesinin daha sıkı bir şekilde uygulanması gerekebilir;
- (vii.) kalıntı kontaminasyon nedeniyle gerekirse ve sahanın mevcut ve onaylanmış gelecekteki kullanımını dikkate alarak saha kullanım kısıtlamaları;
- (viii.) hedeflere ulaşıldığını ve bu başarının sürdürüldüğünü doğrulamak için sahada ve çevredeki alanlarda ilgili izleme çalışmaları.

### Açıklama

Genellikle bir saha iyileştirme planı, tesisi hizmetten çıkarma kararı alındıktan sonra hazırlanır, ancak bazı faktörler tesis aktifken bir saha iyileştirme planının (kısmi olarak) hazırlanmasını gerektirebilir.

Saha iyileştirme planının bazı özellikleri, diğer gereksinimlere bağılı olarak çakışabilir, atlanabilir veya farklı bir sıralamayla gerçekleştirilebilir.

### Uygulanabilirlik

MET 17(v) ile 17(viii) arasındaki maddelerin uygulanabilirliği, MET 17 (iv) kapsamında belirtilen risk değerlendirmesi sonuçlarına tabidir.



## Sözlük

|                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Anot</b>          | Elektrik akımının kutuplu bir elektrikli cihaza aktığı elektrot. Kutupluluk pozitif veya negatif olabilir. Elektrolitik hücrelerde, pozitif yüklü anotta oksitlenme meydana gelir.                                                                                                                           |
| <b>Asbest</b>        | İstenen fiziksel özellikleri için ticari olarak kullanılan altı adet doğal olarak oluşan silikat minerali seti. Krizotil (beyaz asbest olarak da adlandırılır), diyafram hücreli tesislerde kullanılan tek asbest formudur.                                                                                  |
| <b>Tuzlu su</b>      | Sodyum klorür veya potasyum klorürle doymuş veya neredeyse doymuş çözelti.                                                                                                                                                                                                                                   |
| <b>Katot</b>         | Kutuplu bir elektrikli cihazdan elektrik akımının aktığı elektrot. Kutupluluk pozitif veya negatif olabilir. Elektrolitik hücrelerde, negatif yüklü katotta indirgeme meydana gelir.                                                                                                                         |
| <b>Elektrot</b>      | Bir elektrik devresinin metalik olmayan bir parçası ile temas kurmak için kullanılan elektrik iletkeni.                                                                                                                                                                                                      |
| <b>Elektroliz</b>    | İyonik bir maddeden bir doğru elektrik akımının geçişi ve sonucunda elektrotlarda kimyasal reaksiyonlar olması. İyonik madde erimiş ya da uygun bir çözücü içinde çözülmüştür.                                                                                                                               |
| <b>EN</b>            | CEN (Avrupa Standardizasyon Komitesi) tarafından kabul edilen Avrupa Standardı.                                                                                                                                                                                                                              |
| <b>HFC</b>           | Hidroflorokarbon.                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| <b>ISO</b>           | Uluslararası Standardizasyon Örgütü veya bu kuruluş tarafından kabul edilen standart.                                                                                                                                                                                                                        |
| <b>Aşırı gerilim</b> | Bir yarı reaksiyonun termodinamik olarak belirlenen indirgeme potansiyeli ile redoks olayının deneysel olarak gözlemlendiği potansiyel arasındaki voltaj farkı. Bir elektrolitik hücrede aşırı gerilim, bir reaksiyonu başlatmak için termodinamik olarak beklenenden daha fazla enerji tüketimine yol açar. |
| <b>PCDD</b>          | Poliklorlu dibenzo- <i>p</i> -dioksin.                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| <b>PCDF</b>          | Poliklorlu dibenzofuran.                                                                                                                                                                                                                                                                                     |

## 6 YENİ TEKNİKLER

### 6.1 Genel bakış

2001 yılında ilk Klor-Alkali İmalat Endüstrisi MET-Ref belgesinin kabul edilmesinden bu yana, burada açıklanmayan bazı teknikler çeşitli tesislerde başarıyla uygulamaya koyuldu. Bu, kloratın hidrojen ile katalitik indirgenmesini (Bölüm 4.3.6.4) ve sülfatın tuzlu sudan nan-filtreleme ile uzaklaştırılmasını (Bölüm 4.3.6.2.2) içerir.

2001'den itibaren klor-alkali MET-Ref belgesinde açıklanan üç yeni teknikten ikisi endüstriyel ölçekte uygulamaya koyulmadı: Kostik sodanın ağırlıkça %50 ticari derişimde doğrudan üretimine olanak tanıyan sofistike membranların geliştirilmesine, teknik sorunlar nedeniyle yaklaşık 2000 yılında son verildi [ 49, Euro Chlor 2010 ]. Ayrıca, üretici 1999'da hücre voltajındaki artış nedeniyle (ağırlıkça %32 NaOH ile karşılaştırıldığında ağırlıkça %50 NaOH'nin daha düşük iletkenliği, modifiye membranın daha yüksek elektrik direnci) tekniğin ancak buhar maliyetleri nispeten yüksek olduğunda ve elektrik maliyetleri nispeten düşük olduğunda ekonomik olarak uygulanabilir olduğunu ve dolayısıyla talebin ticarileştirme için çok düşük olduğunu bildirmiştir [ 50, Asahi Glass 1999 ]. Standart elektrolizörler için ticari olarak kanıtlanmış asbestsiz diyaframların varlığı nedeniyle, yerleşik ön katot diyaframlarının geliştirilmesi de durdurulmuştur [ 49, Euro Chlor 2010 ]. Geliştirilmekte olan üçüncü tekniğe ilişkin olarak, 2011 yılında oksijenle depolarize edilmiş katotların kullanıldığı 20 kt/yıl klor kapasiteli bir endüstriyel tesis işletmeye alınmıştır (Bölüm 6.2).

## 6.2 Oksijenle depolarize edilmiş katotlar

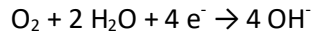
### Açıklama

Bu teknik, membran hücrelerindeki ortak metal katotların, suyu hidrojen ve hidroksite dönüştürmek yerine oksijeni hidroksit üretmek için indirgeyen oksijenle depolarize edilmiş katotlarla değiştirilmesini içerir.

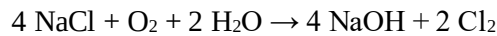
### Teknik açıklama

Klor-alkali elektrolizinde oksijenle depolarize edilmiş katotların (ODK) kullanımı, bir alkalin yakıt hücresi katodunun membran elektroliz hücresine entegrasyonudur. Bu, endüstriyel açıdan ilgili akım yoğunluklarında (örneğin 4 kA/m<sup>2</sup>) hücre voltajını yaklaşık 1 V düşürür ) ve böylece elektrik enerjisi tüketimi yaklaşık %30 oranında azalır. Standart elektrot potansiyellerindeki farktan, 1,23 V'luk hücre voltajında daha yüksek bir azalma beklenir. Ancak, oksijen indirgememesinin aşırı gerilimi, akım yoğunluğu ile hidrojen oluşumundakine kıyasla daha güçlü bir artış gösterir [ 49, Euro Chlor 2010 ], [ 52, Moussallem ve diğ. 2008 ].

ODK'li membran hücrelerinde katot reaksiyonu şu şekildedir [ 52, Moussallem ve diğ. 2008 ]:



Genel reaksiyon:



ODK, saf oksijen (%92-99) kullanılmasını gerektirir, ancak saf oksijen yerine normal veya oksijenle zenginleştirilmiş hava kullanımı konusunda araştırmalar devam etmektedir [ 3, Euro Chlor 2011 ], [ 49, Euro Chlor 2010 ].

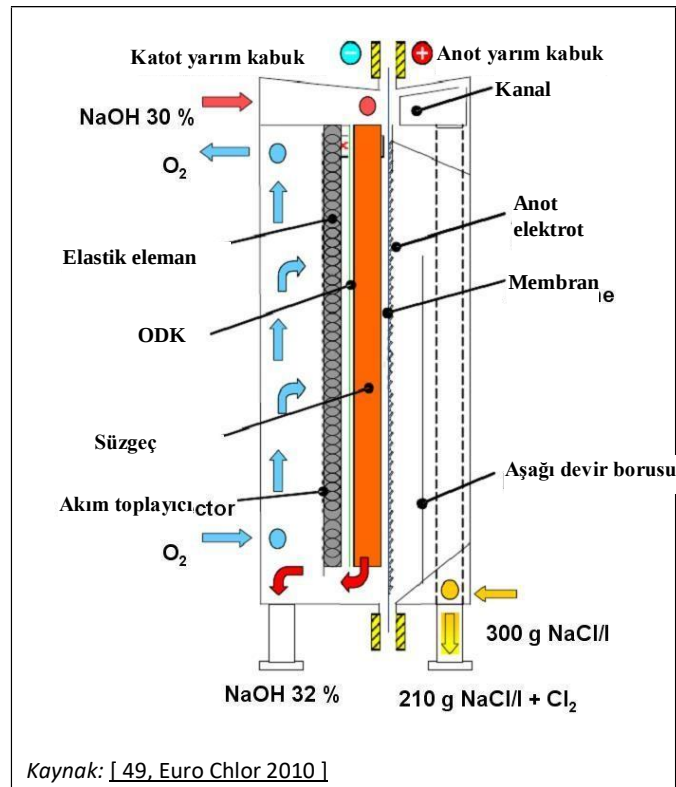
ODK, gazın gözenekli elektrot yapısına ve katalizör merkezlerine yayıldığı ve OH<sup>-</sup> iyonları üretmek için katodik su ile reaksiyona girdiği bir gaz difüzyon elektrotudur. ODK, başarılı bir işletim için katı gereksinimleri karşılamalıdır [ 52, Moussallem ve diğ. 2008 ], [ 122, Bayer 2012 ]:

- 80 ile 90 °C arasındaki sıcaklıklarda derişik sodyum hidroksit çözeltisinde ve oksijen varlığında kimyasal kararlılık;
- birkaç m<sup>2</sup> alana sahip teknik elektrolizörlerde yüksek mekanik kararlılık;
- yüksek elektriksel iletkenlik ve düşük kalınlık;
- yüksek yüzey alanı ve elektrokatalizör aktivitesi;
- gaz ve sıvı arasındaki farklı basınç farklarında bile gaz geçişi ve sıvı elektrolitin taşması olmaksızın gazların ve sıvıların kolay erişimi için uygun hidrofobik/hidrofilik gözenek yapısı;
- yüksek uzun vadeli kararlılık;
- uygun maliyetler.

Bu katı gereklilikler, yetmişli yılların başında ODK'lere dair araştırmaların başlamasından 2010 yılında bir endüstriyel tesisin inşasına kadar neden yaklaşık kırk yıl sürdüğünü açıklıyor. 1990'larda, Japon Ticaret ve Sanayi Bakanlığı tarafından Japon Soda Sanayicileri Derneği ile işbirliği içinde ve Bayer tarafından Almanya'da Uhde ve DeNora ile işbirliği içinde iki büyük program başlatıldı. 2011'de Japonya'daki gelişmeler hakkında sınırlı bilgi mevcuttu, ancak 2007'den beri en az iki pilot ünitenin testlerden geçtiği biliniyor [ 49, Euro Chlor 2010 ]. Almanya'da Federal Eğitim ve Araştırma Bakanlığı, elektroliz voltajını 4 kA/m<sup>2</sup>'de 2,0 V'ye düşürerek ve ODK üretim maliyetlerini azaltarak tekniği ekonomik olarak uygulanabilir kılmak için 2006'dan 2010'a kadar bir programı finanse etti [ 51, Bulan 2007 ], [ 53, Bulan ve diğ. 2009 ]. Sonuç olarak, 2011 yazında Bayer ve Uhdenora/Uhde tarafından işletilen ve ODK tekniğini kullanan 20 kt/yıl klor kapasiteli bir membran hücreli tesis faaliyete geçti [ 49, Euro Chlor 2010 ].

Klor-alkali elektrolizi için oksijenle depolarize edilmiş katotlar, iki bölmeli, sıfır boşluklu hücrelerde veya üç bölmeli, sınırlı boşluklu hücrelerde kullanılabilir. Sıfır boşluklu hücrelerde, ODK membran ile doğrudan temas halindedir. Gaz halindeki oksijen ve sıvı elektrolit elektrottan ters yönde akar. Bu tasarımın iki potansiyel avantajı vardır. İlk olarak, yüksekliğe bağlı basınç farkı sorunu çözülür (aşağıya bakınız) ve ikinci olarak katolit boşluğundaki ohm kayıpları en aza indirilir. Öte yandan, üretilen sodyum hidroksit ters yönde aktığı için oksijenin taşınması engellenebilir. Ayrıca, sodyum iyonları membrandan yeterince su taşımazlar, bu da membrana zarar verebilecek çok yüksek kostik konsantrasyonlarına yol açar. Oksijen beslemesine su ekleyerek, daha kararlı membranlar kullanarak veya tuzlu su konsantrasyonunu ayarlayarak bu problemin üstesinden gelinir [ 52, Moussallem ve diğ. 2008 ], [ 122, Bayer 2012 ].

Endüstriyel ölçekte mevcut tek tesis, üç bölmeli, sınırlı boşluklu hücrelere dayanmaktadır (Şekil 6.1).



**Şekil 6.1:** Oksijenle depolarize edilmiş katotlu üç bölmeli, sınırlı boşluklu bir membran hücrenin şematik görünümü (Bayer/Uhde tasarımı)

Her zamanki membran hücresi işleminde olduğu gibi, zayıf kostik soda katot odasına verilir ve orada zenginleştirilir. Ancak, geleneksel membran hücrelerinden farklı olarak, besleme kostiği, membran ile ODK arasındaki boşluğa üstten verilir. Boşluk, kostiğin akış hızını azaltan 'süzgeç' adı verilen bir bezle doldurulur. "Serbest" düşen kostik film nedeniyle, boşlukta hidrostatik basınç yoktur veya çok azdır. ODK, bir sonraki katman olarak kurulur ve PTFE'den, gümüş gibi soy metallerden ve diğer aktif elementlerden yapılır. ODK bir tarafta kostik ile temas halindeyken, oksijen diğer taraftan gözenekli yapıya girer. Sonraki katmanlar 'elastik eleman' ve 'akım toplayıcıdır'. Akım, bu akım toplayıcı üzerinden ve elastik eleman üzerinden ODK'ye akar. Tüm parçalar hafifçe birbirine bastırılarak düzgün bir elektrik teması ve eşit akım dağılımı sağlanır ve elastik eleman tarafından korunur [ 49, Euro Chlor 2010 ], [ 122, Bayer 2012 ].

Sınırlı boşluklu elektroliz hücrelerinin ana dezavantajı, her iki taraf arasındaki basınç farkı belirli bir değeri aşarsa, gözenekli elektrotların, gaz veya sıvının nüfuz etmesine maruz

kalmasıdır. Endüstriyel elektrotlar genellikle 1 m'den yüksektir; bu da gaz basıncı sabit kalırken dip ile tepe arasında yaklaşık 0,2 barlık bir hidrolik basınç farkıyla sonuçlanır. Bu normalde aktif yüksekliği yaklaşık 20-30 cm ile sınırlar. Bu sorunun üstesinden gelmek için üç farklı konsept tanımlanmıştır [ 52, Moussallem ve diğ. 2008 ], [ 122, Bayer 2012 ].

İlk konsept, Şekil 6.1'de gösterildiği gibi 'düşen film elektroliz hücresinin' kullanılmasıdır. Bu düşen film hücrelerinde, hidrostatik basınç, eşit derecede yüksek karşı etkili hidrodinamik basınç düşüşü ile dengelenir. Sonuç olarak, ODK'nin diğer tarafındaki gaz ile elektrolit arasındaki basınç farkı, dikey elektrodun tüm yüksekliği boyunca sabit kalır. Düşen film konsepti, membran ve ODK arasında 1 mm'den daha az çok küçük bir elektrolit boşluğuna olanak tanır. Bazı durumlarda metallere, metal oksitlerden veya polimerlerden yapılmış gözenekli bir malzeme, düşen film elektrolizörünün katodik bölmesine dahil edilir [ 52, Moussallem ve diğ. 2008 ].

İkinci konseptte, basıncı bağımsız olarak ayarlanabilen oksijen tarafındaki bölmeler kullanılır. Bu bölmelerin yüksekliği, elektrot taşmasını veya gaz geçişini önlemek için yeterince düşüktür. Bu konsept Bayer ve Uhde/Uhdenora tarafından 2,5 m<sup>2</sup> elektrot alanı ve 16 çift kutuplu elemanı olan bir elektrolizörde pilot ölçekte başarıyla uygulanmış, ancak daha sonra durdurulmuştur.

Üçüncü konsept, yatay olarak yerleştirilmiş elektrotlara sahip elektroliz hücrelerinin kullanımına dayanır, ancak bu henüz teknik bir ölçekte test edilmemiştir [ 52, Moussallem ve diğ. 2008 ].

### **Elde edilen çevresel faydalar**

Bu tekniğin çevresel faydası, enerji tüketiminin azalmasıdır.

### **Çevresel performans ve işletme verileri**

Leverkusen'deki Bayer MaterialScience tesisindeki Uhde test ünitesinde, standart elektrolizörün 4 kA/m<sup>2</sup>'deki elektrik tüketiminin 1.600 kWh/üretile t Cl<sub>2</sub>'den düşük olduğu doğrulanmıştır; bu elektrik enerjisi tüketiminde yaklaşık %30'luk bir azalmaya eş değerdir. Elektroliz voltajı 2,0 V'ye düşürülebilir [ 49, Euro Chlor 2010 ], [ 53, Bulan ve diğ. 2009 ].

Ancak, saf oksijen üretmek için bir miktar enerji gerektiğinden ve normalde kimyasal reaksiyonlarda veya yanma veya yakıt pilleri yoluyla buhar ve elektrik üretmek için kullanılacak olan hidrojen ortak ürün olarak üretilmediğinden, enerji tüketimindeki genel azalma daha düşüktür [ 49, Euro Chlor 2010 ]. Almanya Federal Eğitim ve Araştırma Bakanlığı tarafından finanse edilen yukarıda bahsedilen araştırma projesinde, modern bir membran hücre tesisi ODK tekniğine dönüştürüldüğünde ve buhar reformasyonu ile hidrojen üretildiğinde, enerji tüketiminde yaklaşık %15'lik bir genel azalmanın beklenebileceği sonucuna varılmıştır. Daha eski tesisler dönüştürüldüğünde veya kimyasal reaksiyonlar için hidrojen kullanılmadığında enerji tasarrufunun önemli ölçüde daha yüksek olması beklenmektedir [ 53, Bulan ve diğ. 2009 ].

### **Çapraz ortam etkileri**

ODK'lerin üretimi için ham madde ve enerji tüketilir. Ayrıca, saf oksijen üretimi ek ekipman ve enerji gerektirir. Hidrojenin mevcut bir tesiste kimyasal reaksiyonlar için kullanıldığı durumlarda, bu hidrojenin ek ekipman ve enerji gerektiren diğer proseslerle üretilmesi gerekir [ 49, Euro Chlor 2010 ], [ 122, Bayer 2012 ]. Hücrelerin ömrünün sonunda, PTFE ve gümüş katalizör geri kazanılabilir, ancak soy metalin kaybolduğu geleneksel katotlarda bu mümkün değildir [ 53, Bulan ve diğ. 2009 ], [ 122, Bayer 2012 ].

### **Uygulanabilirlikle ilgili teknik hususlar**

ODK tekniği yeni tesislerde kullanılabilir. Haziran 2013'ten bu yana, ODK tekniği yalnızca bir elektrolizör üreticisi tarafından ticarileştirilmiştir. 2014 yılında, Shandong (Çin) Binzhou'da yeni bir tesisin inşası için bir sözleşme imzalandı. Bu tesisin toplam kapasitenin yarısının

2015 yılının ikinci döneminde devreye alınması bekleniyor. Elektrolizörlerin parçalarının uyarlanması şartıyla, bu tek üretici tarafından yapılan mevcut membran hücreli tesislerin güçlendirilmesi de mümkündür. Endüstriyel ölçekte yeni bir tesisle ve mevcut tesislerin yenilenmesiyle ilgili uygulama deneyimi kazanılmalıdır [ 3, Euro Chlor 2011 ], [ 49, Euro Chlor 2010 ], [ 333, Euro Chlor 2012 ], [ 344, Uhdenora 2014 ].

### **Ekonomi**

ODK tekniğinin geleneksel membran hücresi tekniğine kıyasla ekonomik değerlendirmesi, bir yandan elektrik maliyetleri, yeni elektroliz hücreleri, ODK'ler ve gerekli oksijen gibi çeşitli faktörlere ve diğer yandan ayrıca hidrojen kullanımının türü ve derecesine bağlıdır. Ayrıca, yeni bir tesis mi yoksa mevcut bir amalgam veya diyafram hücreli tesisin dönüştürülmesinin mi planlandığı dikkate alınmalıdır. Dolayısıyla, ODK tekniğinin tüm tesis ve sahaya entegrasyonunu hesaba katmadan genel sonuçlar çıkarmak zordur [ 49, Euro Chlor 2010 ], [ 52, Moussallem ve diğ. 2008 ].

ODK tekniğine dönüşüm için yatırım maliyetlerinin 70-100 EUR/t yıllık klor kapasitesi aralığında olduğu bildirilmiştir. Ortak ürün olarak üretilen hidrojenin yakıldığı, saf oksijen üretim maliyetlerinin (standart koşullarda) 0,054-0,063 EUR/m<sup>3</sup> olduğu ve elektrik fiyatının 60 EUR/MWh olduğu varsayıldığında, 2009 yılında ODK tekniğinin ekonomik olarak uygulanabilir olduğu bildirilmiştir [ 113, Moussallem ve diğ. 2009 ]. Ancak, 2011 yılında, ortak ürün olarak üretilen hidrojenin kimyasal reaksiyonlar için kullanılması halinde ODK tekniğinin ekonomik olarak uygulanabilir olmadığı bildirilmiştir [ 115, Jörissen ve diğ. 2011 ].

Gelecekteki ekonomik değerlendirme, dünya enerji piyasalarına bağlı olan ve karbondioksit ticareti ve vergilerden de etkilenebilecek olan elektrik fiyatlarının gelişimine bağlıdır. Ayrıca, 'hidrojen ekonomisinin' gelişimi, hidrojeni bir yan üründen hidrojen pazarında kolayca satılabilen birinci sınıf bir yakıtla dönüştürebilir [ 52, Moussallem ve diğ. 2008 ].

### **Uygulamanın itici gücü**

Uygulamanın itici gücü, enerji tüketimiyle ilgili maliyetlerin azaltılmasıdır.

### **Örnek tesisler**

- Leverkusen'de (Almanya) Bayer/Uhde, klor kapasitesi 20 kt/yıl, 2011 yazında faaliyete geçti;
- Binzhou/Shandong'deki (Çin) Befar, kostik soda kapasitesi 80 kt/yıl, ilk 40 kt/yılıının 2015 yılının ikinci döneminde faaliyete geçmesi bekleniyordu.
- Japonya'da test edilen iki pilot ünite.

### **Referans literatür**

[ 3, Euro Chlor 2011 ], [ 49, Euro Chlor 2010 ], [ 51, Bulan 2007 ], [ 52, Moussallem ve diğ. 2008 ], [ 53, Bulan ve diğ. 2009 ], [ 113, Moussallem ve diğ. 2009 ], [ 115, Jörissen ve diğ. 2011 ], [ 122, Bayer 2012 ], [ 333, Euro Chlor 2012 ], [ 344, Uhdenora 2014 ]

### 6.3 Membran hücreli tesislerde dört kademeli kostik buharlaştırıcı

#### Açıklama

Bu teknik, membran hücreli tesislerde dört kademeli bir kostik buharlaştırıcının kullanılmasını içerir.

#### Teknik açıklama

Membran hücrelerini terk eden kostik çözeltinin (ağırlıkça ~ %32), bir emtia olarak alınıp satılabilmesi için çoğu durumda ağırlıkça %50'ye kadar deriştirilmesi gerekir. Bu genellikle plakalı ya da gövde borulu buharlaştırıcılar kullanılarak iki ya da üç kademede gerçekleştirilir [ 46, Ullmann's 2006 ].

2012 yılında, bir membran hücreli tesiste dünyanın ilk dört kademeli kostik buharlaştırıcısının Frankfurt'taki (Almanya) AkzoNobel tesisinde kurulacağı açıklandı. Buharlaştırıcı, üç kademeli bir plakalı buharlaştırıcı ile birleştirilmiş tek kademeli bir gövde borulu buharlaştırıcıdan oluşmaktadır [ 233, AkzoNobel 2012 ]. Membran hücreli tesis Mayıs 2014'te açıldı [ 347, AkzoNobel 2014 ].

#### Elde edilen çevresel faydalar

Bu tekniğin çevresel faydası, enerji tüketiminin azalmasıdır.

#### Çevresel performans ve işletme verileri

Frankfurt'taki (Almanya) AkzoNobel tesisinde, buhar tüketiminin, her bir ton NaOH (%100) için yaklaşık 0,4 ton orta basınçlı buhar olacağı ve bu nedenle o dönemde piyasada mevcut olan en iyi üç kademeli sistemden yaklaşık %20 daha düşük olacağı tahmin edilmiştir [ 144, Alfa Laval 2011 ], [ 233, AkzoNobel 2012 ].

#### Çapraz ortam etkileri

Buharlaştırıcının üretimi için bir miktar ham madde ve enerji tüketilir.

#### Uygulanabilirlikle ilgili teknik hususlar

Genel olarak, bu tekniğin membran hücreli tesislerde uygulanmasına yönelik herhangi bir teknik kısıtlama yoktur.

Plakalı buharlaştırıcılar, contaların daha sık değiştirilmesi nedeniyle daha fazla bakım gerektirir [ 316, Euro Chlor 2012 ]. Ancak, gövde borulu buharlaştırıcılardan daha kompakt bir tasarıma sahiptirler [ 144, Alfa Laval 2011 ].

#### Ekonomi

Genel olarak, kostik deriştirmek için kurulan kademelerin sayısı, mevcut buhar basıncına, soğutma suyunun sıcaklığına ve buhar ve soğutma suyu maliyetlerine bağlıdır. Kademe sayısının artması enerji ve soğutma suyu tüketimini azaltır, ancak yatırım maliyetlerini artırır. Bir, iki ve üç kademeli buharlaştırıcılar için nispi yatırım maliyetleri sırasıyla %100, %160 ve %230'dur [ 63, Euro Chlor 2011 ].

Bir ve iki aşamalı buharlaştırma ünitelerinin avantajı, yaklaşık 3 bar'da düşük basınçlı buhar kullanılabilirken, üç ve dört kademeli buharlaştırıcılar yaklaşık 10 bar'da orta basınçlı buhar kullanılmasını gerektirir. Sahada bir ısı ve güç kojenerasyon ünitesi mevcutsa düşük basınçlı buhar kullanımı uygundur. Kojenerasyonla üretilen buhar, normalde daha fazla elektrik üretimine olanak tanıdığı için üç veya dört kademeli kostik buharlaştırma için gereken orta basınçlı buhardan daha ucuzdur. Bir ton buharı 10 bar'dan 3 bar'a getirmek yaklaşık 20 kWh elektrik üretebilir [ 63, Euro Chlor 2011 ].

#### Uygulamanın itici gücü

Bu tekniğin uygulanması için itici güçler şunları içerir:

- yeni bir membran hücresi ünitesinin kurulması veya mevcut bir ünitenin kapasitesinin artırılması;
- enerji tüketimi ile ilgili maliyetlerin azaltılması.

**Örnek tesisler**

- Frankfurt'ta (Almanya) AkzoNobel, yeni membran hücreli tesisin klor kapasitesi 250 kt/yıl, 2014'te açıldı.

**Referans literatür**

[ 46, Ullmann's 2006 ], [ 63, Euro Chlor 2011 ], [ 144, Alfa Laval 2011 ], [ 233, AkzoNobel 2012 ], [ 316, Euro Chlor 2012 ], [ 347, AkzoNobel 2014 ]





## 7 SON SÖZLER VE GELECEKTEKİ ÇALIŞMALAR İÇİN ÖNERİLER

### İnceleme sürecinin zamanlaması

İnceleme sürecinin temel kilometre taşları Tablo 7.1'de özetlenmiştir.

**Tablo 7.1:** Klor-Alkali Üretimi için MET-Ref inceleme sürecinin temel kilometre taşları

| Temel kilometre taşı                                        | Tarih                      |
|-------------------------------------------------------------|----------------------------|
| TÇG'nin yeniden etkinleştirilmesi                           | 16 Aralık 2008             |
| İsteklerin belirtilmesi için çağrı yapılması                | 9 Mart 2009                |
| Başlangıç toplantısı                                        | 30 Eylül - 2 Ekim 2009     |
| İlk anket dahil olmak üzere bilgi toplanması                | Ekim 2009'dan Nisan 2010'a |
| Revize edilmiş CAK MET-Ref'nin ilk taslağı                  | 21 Aralık 2011             |
| İlk taslağa ilişkin yorum döneminin sonu (429 yorum alındı) | 9 Mart 2012                |
| Ek veri toplama (ikinci anket)                              | Mayıs 2012                 |
| Son TÇG toplantısı                                          | 11-14 Aralık 2012          |

İnceleme sürecinde, beş AB Üye Devletinde dört cıva, dört diyafram ve sekiz membran hücreli tesisten oluşan toplam dokuz saha ziyareti gerçekleştirilmiştir.

### Bilgi kaynakları ve bilgi eksiklikleri

Klor-Alkali Üretimine ilişkin revize edilmiş MET-Ref (CAK MET-Ref) için, anketler de dahil olmak üzere 500'den fazla belge, Komisyonun MET Bilgi Sistemi (BATIS) aracılığıyla TÇG tarafından paylaşılmış ve böylece yüksek düzeyde şeffaflık sağlanmıştır. Bilgilerin toplanmasına en çok katkıda bulunanlar, Avrupa IPPC Bürosu (EIPPCB) ve Avrupa klor üreticileri birliği olan Euro Chlor'du. Avrupa Çevre Bürosu (EEB, çevre korumayı teşvik eden bir sivil toplum kuruluşu) ve başta Avusturya, Fransa, Hollanda, İspanya ve Birleşik Krallık, ayrıca Belçika, Çek Cumhuriyeti, Almanya, İrlanda, İtalya, Portekiz, Romanya, Slovakya ve Slovenya olmak üzere bazı AB Üye Devletleri tarafından da bilgiler sağlanmıştır. Tüm bu belgeler, çeşitli nedenlerle (örneğin gizlilik, telif hakkı kısıtlamaları, incelemeye uygunluk) BATIS aracılığıyla paylaşılmayan 500'den fazla ek belgeyle birlikte EIPPCB tarafından değerlendirilmiştir. Sonuç olarak, revize edilmiş CAK MET-Ref'de 300'den fazla belgeye atıfta bulunmaktadır (REFERANSLAR).

### Bilgi alışverişi sırasında ulaşılan fikir birliğinin düzeyi

Aralık 2012'deki son TÇG toplantısında, MET sonuçları üzerinde çok yüksek düzeyde fikir birliğine varıldı. Ancak, Avusturya ve Avrupa Çevre Bürosu tarafından bir karşıt görüş dile getirildi. Bu iki TÇG üyesi, 1) kloratın sudaki yaşam üzerindeki kronik toksisitesi, 2) klor-alkali tesislerinden kaynaklanan tipik olarak yüksek emisyon yükleri, 3) verilerin mevcudiyeti, 4) kloratın, CWW MET-Ref kapsamında yer almayacak, klor-alkali endüstrisine özgü bir kirleticisi olduğu ve 5) 2001'deki orijinal CAK MET-Ref'de tuzlu sudaki klorat konsantrasyonları için bir performans seviyesinin verildiğini dikkate alarak MET sonuçlarına kloratın suya salınan emisyonları için MET ile ilişkili bir emisyon seviyesinin eklenmesi gerektiğini düşünmüştür.

### Forum ile istişare ve sonrasında MET Sonuçlarının resmi olarak kabul edilme prosedürü

Endüstriyel emisyonlara ilişkin 2010/75/EU sayılı Direktifin (IED) 13. Maddesi uyarınca bilgi alışverişi forumuyla (genellikle IED Madde 13 Forumu olarak anılır), bu MET referans belgesine dair

olarak 8 Nisan 2013 tarihinde istişare gerçekleştirilmiş ve 6 Haziran 2013 tarihli toplantıda görüş bildirilmiştir. IED Madde 13 Forumunun görüşü, iki farklı yorum grubu arasında ayrım yapmaktadır. İlk olarak, görüşte, forumun nihai MET referans belgesine dahil etmek için üzerinde fikir birliğine vardığı yorumlar listelenir. İkinci olarak, görüşte, belirli Forum üyelerinin görüşlerini temsil eden ancak nihai MET referans belgesine dahil edilmek için üzerinde bir fikir birliği bulunmayan yorumlar listelenir. Forumun tam görüşü burada mevcuttur:

<https://circabc.europa.eu> (Kategorilere göz at → Avrupa Komisyonu / Çevre → IED → Kütüphane → IED Madde 13 Forumu → IED Madde 13 Forumunun Görüşleri)

Daha sonra Komisyon, klor-alkali üretimi için MET sonuçlarını oluşturan Komisyon Uygulama Kararı taslağını hazırlarken IED Madde 13 Forumunun görüşünü almıştır. Endüstriyel Emisyonlar Direktifi (IED) 75. Madde Komitesi, 9 Ağustos - 11 Eylül 2013 tarihleri arasında yazılı bir prosedürle taslak Uygulama Kararı hakkında olumlu görüş bildirmiştir. Komitenin resmi görüşüne ilişkin oylama sonucu burada mevcuttur:

<http://ec.europa.eu/transparency/regcomitology/index.cfm?do=search.documentdetail&4g+PobGaYfqo/AGfesL69QtEDJcF1W+5HxEoEV+6uRkDftvKFOKx2dvStAkgOQoq>

IED Madde 13 Forumu ile IED Madde 75 Komitesinin görüşü arasında belgede hiçbir önemli değişiklik yapılmamıştır.

Daha sonra, klor-alkali üretimi için mevcut en iyi tekniklerin (MET) sonuçlarını belirleyen 2013/75/EU sayılı Komisyon Uygulama Kararı 9 Aralık 2013 tarihinde kabul edilmiş ve Avrupa Birliği Resmi Gazetesinde yayımlanmıştır (OJ L 332, 11.12.2013, s.34):

<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2013:332:0034:0048:EN:PDF>

### Gelecekteki çalışmalar için öneriler

Bilgi alışverişi, CAK MET-Ref'nin bir sonraki incelemesi sırasında hakkında daha fazla bilginin toplanması gereken çeşitli konuları ortaya çıkardı. Bu konular şunları içerir:

- atık su oluşumunu azaltma teknikleri;
- mevcut tesislerin elektrik tüketimi ve enerji verimliliklerini artırma teknikleri;
- topaklanmayı önleyici madde olarak demir(III) *mezo-tartarat* kullanımı ve bunun enerji verimliliğini artırma potansiyeli;
- klorür, klorat, halojenli organik bileşikler ve ağır metallerin su emisyonları ve bunları azaltma teknikleri;
- klorat emisyonlarının su ortamı üzerindeki etkisi.

Bazı TÇG üyeleri, şu anda hiçbir EN standardı bulunmayan kirleticiler için izleme yöntemlerinin uyumlulaştırılması üzerinde çalışılmasını tavsiye etmektedir. Bu özellikle klor ve klor dioksinin izlenmesi ile ilgilidir.

### Gelecekteki Ar-Ge çalışmaları için önerilen konular

Komisyon, Araştırma ve Teknolojik Gelişim programları aracılığıyla, temiz teknolojiler, gelişmekte olan atık su arıtma ve geri dönüşüm teknolojileri ve yönetim stratejileri ile ilgili bir dizi proje başlatmakta ve bunları desteklemektedir. Bu projeler, gelecekteki MET-Ref incelemelerine faydalı katkılarda bulunabilir. Bu nedenle okuyucuların, bu belgenin kapsamıyla ilgili araştırma sonuçları hakkında Avrupa IPPC Bürosunu bilgilendirmeleri rica olunur (ayrıca bkz. bu belgenin Ön Sözünün beşinci kısmı).

## 8 EKLER

### 8.1 Kurulu klor üretim kapasiteleri

Tablo 8.1: 1 Ocak 2013 itibarıyla AB-27 ve EFTA ülkelerindeki kurulu klor üretim kapasiteleri

| Euro Klor No. | Ülke kodu | Şirket                    | Saha              | Üretilen kostik | kt/yıl cinsinden kurulu klor üretim kapasitesi |                      |                          |                         |                 |
|---------------|-----------|---------------------------|-------------------|-----------------|------------------------------------------------|----------------------|--------------------------|-------------------------|-----------------|
|               |           |                           |                   |                 | Toplam                                         | Cıva hücresi tekniği | Diyafram hücresi tekniği | Membran hücresi tekniği | Diğer teknikler |
| 1             | AT        | Donau Chemie              | Brückl            | NaOH            | 70                                             | –                    | –                        | 70                      | –               |
| 3             | BE        | Solvin                    | Antwerp-Lillo     | NaOH            | 350                                            | –                    | –                        | 350                     | –               |
| 3             | BE        | Solvin                    | Antwerp-Zandvliet | NaOH            | 110                                            | 110                  | –                        | –                       | –               |
| 4             | BE        | Solvic                    | Jemeppe           | NaOH            | 174                                            | –                    | –                        | 174                     | –               |
| 5             | BE        | INEOS KlorViniller        | Tessenderlo       | KOH             | 400 (1)                                        | 205                  | –                        | 270                     | –               |
| 6             | CZ        | Spolana                   | Neratovice        | NaOH            | 135                                            | 135                  | –                        | –                       | –               |
| 7             | CZ        | Spolchemie                | Ústí nad Labem    | NaOH, KOH       | 61                                             | 61                   | –                        | –                       | –               |
| 8             | FI        | AkzoNobel                 | Oulu              | NaOH            | 40                                             | 40                   | –                        | –                       | –               |
| 9             | FI        | Kemira                    | Joutseno          | NaOH            | 75                                             | –                    | –                        | 75                      | –               |
| 10            | FR        | PPChemicals               | Thann             | KOH             | 72                                             | 72                   | –                        | –                       | –               |
| 11            | FR        | Vencorex                  | Le Pont de Claix  | NaOH            | 170                                            | –                    | 170                      | –                       | –               |
| 12            | FR        | Kem One                   | Fos-sur-Mer       | NaOH            | 300                                            | –                    | 150                      | 150                     | –               |
| 13            | FR        | Arkema                    | Jarrie            | NaOH            | 73                                             | 73                   | –                        | –                       | –               |
| 14            | FR        | Kem One                   | Lavéra            | NaOH            | 341                                            | 166                  | 175                      | –                       | –               |
| 15            | FR        | Arkema                    | Saint Auban       | NaOH            | 20                                             | –                    | –                        | 20                      | –               |
| 16            | FR        | Métaux Spéciaux SA (MSSA) | La Pomblière      | U               | 42                                             | –                    | –                        | –                       | 42 (2)          |
| 17            | FR        | PC Harbonnières           | Harbonnières      | NaOH, KOH       | 23                                             | 23                   | –                        | –                       | –               |
| 18            | FR        | Solvay                    | Tavaux            | NaOH            | 360                                            | –                    | –                        | 360                     | –               |
| 19            | FR        | PC Loos                   | Loos              | KOH             | 18                                             | 18                   | –                        | –                       | –               |
| 20            | DE        | BASF                      | Ludwigshafen      | NaOH, KOH       | 385                                            | 170 (3)              | –                        | 215                     | –               |
| 21            | DE        | Bayer MaterialScience     | Dormagen          | NaOH            | 480                                            | –                    | –                        | 400                     | 80 (4)          |
| 22            | DE        | Bayer MaterialScience     | Leverkusen        | NaOH            | 330                                            | –                    | –                        | 330                     | –               |
| 23            | DE        | Bayer MaterialScience     | Uerdingen         | NaOH            | 250                                            | –                    | –                        | 250                     | –               |
| 24            | DE        | Bayer MaterialScience     | Brunsbüttel       | U               | 210                                            | –                    | –                        | –                       | 210 (4)         |
| 25            | DE        | Dow                       | Schkopau          | NaOH            | 250                                            | –                    | –                        | 250                     | –               |
| 26            | DE        | Vinnolit                  | Knapsack          | NaOH            | 250                                            | –                    | –                        | 250                     | –               |
| 27            | DE        | CABB                      | Gersthofen        | NaOH            | 45                                             | –                    | –                        | 45                      | –               |

| Euro Klor No. | Ülke kodu | Şirket             | Saha                 | Üretilen kostik | kt/yıl cinsinden kurulu klor üretim kapasitesi |                      |                          |                         |                 |
|---------------|-----------|--------------------|----------------------|-----------------|------------------------------------------------|----------------------|--------------------------|-------------------------|-----------------|
|               |           |                    |                      |                 | Toplam                                         | Cıva hücresi tekniği | Diyafram hücresi tekniği | Membran hücresi tekniği | Diğer teknikler |
| 28            | DE        | Dow                | Stade                | NaOH            | 1.585                                          | –                    | 1.030                    | 555                     | –               |
| 29            | DE        | AkzoNobel          | Ilbenbüren           | NaOH            | 125                                            | 125                  | –                        | –                       | –               |
| 30            | DE        | AkzoNobel          | Bitterfeld           | NaOH            | 99                                             | –                    | –                        | 99                      | –               |
| 31            | DE        | Evonik Industries  | Lülsdorf             | NaOH, KOH       | 137                                            | 137 (3)              | –                        | –                       | –               |
| 32            | DE        | INEOS KlorViniller | Wilhelmshaven        | NaOH            | 149 (5)                                        | 149                  | –                        | –                       | –               |
| 33            | DE        | AkzoNobel          | Frankfurt            | NaOH            | 167 (6)                                        | 167                  | –                        | –                       | –               |
| 34            | DE        | Solvay             | Rheinberg            | NaOH            | 220                                            | –                    | 110                      | 110                     | –               |
| 35            | DE        | Vestolit           | Marl                 | NaOH            | 260                                            | –                    | –                        | 260                     | –               |
| 36            | DE        | Vinnolit           | Gendorf              | NaOH            | 180                                            | –                    | –                        | 180                     | –               |
| 37            | DE        | Wacker Chemie      | Burghausen           | NaOH            | 50                                             | –                    | –                        | 50                      | –               |
| 38            | EL        | Hellenic Petroleum | Selanik              | NaOH            | 40                                             | 40                   | –                        | –                       | –               |
| 39            | HU        | Borsodchem         | Kazincbarcika        | NaOH            | 291                                            | 131                  | –                        | 160                     | –               |
| 40            | IE        | MicroBio           | Fermoy               | NaOH            | 9                                              | –                    | –                        | 9                       | –               |
| 41            | IT        | Altair Chimica     | Volterra             | KOH             | 39                                             | –                    | –                        | 39                      | –               |
| 42            | IT        | Solvay             | Bussi                | NaOH            | 25                                             | –                    | –                        | 25                      | –               |
| 44            | IT        | Syndial            | Assemini             | NaOH            | 150                                            | –                    | –                        | 150                     | –               |
| 49            | IT        | Solvay             | Rosignano            | NaOH            | 150                                            | –                    | –                        | 150                     | –               |
| 50            | IT        | Tessenderlo Chemie | Pieve Vergonte       | NaOH            | 42                                             | 42                   | –                        | –                       | –               |
| 51            | NL        | AkzoNobel          | Rotterdam-Botlek     | NaOH            | 637                                            | –                    | –                        | 637                     | –               |
| 52            | NL        | AkzoNobel          | Delfzijl             | NaOH            | 121                                            | –                    | –                        | 121                     | –               |
| 54            | NL        | SABIC              | Bergen op Zoom       | NaOH            | 89                                             | –                    | –                        | 89                      | –               |
| 55            | NO        | Borregaard         | Sarpsborg            | NaOH            | 45                                             | –                    | –                        | 45                      | –               |
| 56            | NO        | Elkem              | Bremanger            | NaOH            | 10                                             | –                    | –                        | 10                      | –               |
| 57            | NO        | INEOS KlorViniller | Rafnes               | NaOH            | 260                                            | –                    | –                        | 260                     | –               |
| 58            | PL        | PCC Rokita         | Brzeg Dolny          | NaOH            | 125                                            | 77                   | –                        | 48                      | –               |
| 60            | PL        | Anwil              | Włocławek            | NaOH            | 214                                            | –                    | –                        | 214                     | –               |
| 61            | PT        | Solvay             | Póvoa de Santa Iria  | NaOH            | 26 (7)                                         | –                    | –                        | 26                      | –               |
| 62            | PT        | CUF                | Estarreja            | NaOH            | 116                                            | –                    | –                        | 72                      | 44 (4)          |
| 63            | SK        | Fortischem         | Nováky               | NaOH            | 76                                             | 76                   | –                        | –                       | –               |
| 64            | ES        | Ercros             | Palos de la Frontera | NaOH            | 48                                             | 48                   | –                        | –                       | –               |
| 65            | ES        | Ercros             | Sabiñánigo           | KOH             | 30                                             | –                    | –                        | 30                      | –               |

|    |    |        |          |      |     |     |   |    |                       |
|----|----|--------|----------|------|-----|-----|---|----|-----------------------|
| 66 | ES | Ercros | Vilaseca | NaOH | 190 | 135 | – | 55 | <a href="#">Ekler</a> |
|----|----|--------|----------|------|-----|-----|---|----|-----------------------|

| Euro Klor No.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | Ülke kodu | Şirket                    | Saha            | Üretilen kostik | kt/yıl cinsinden kurulu klor üretim kapasitesi |                      |                          |                         |                 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|---------------------------|-----------------|-----------------|------------------------------------------------|----------------------|--------------------------|-------------------------|-----------------|
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |           |                           |                 |                 | Toplam                                         | Cıva hücresi tekniği | Diyafram hücresi tekniği | Membran hücresi tekniği | Diğer teknikler |
| 67                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | ES        | Electroquímica de Hernani | Hernani         | NaOH            | 15                                             | —                    | —                        | 15                      | —               |
| 68                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | ES        | Elnosa                    | Lourizán        | NaOH            | 34                                             | 34                   | —                        | —                       | —               |
| 69                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | ES        | Ercros                    | Flix            | NaOH            | 115                                            | 115                  | —                        | —                       | —               |
| 70                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | ES        | Química del Cinca         | Monzón          | NaOH            | 31                                             | 31                   | —                        | —                       | —               |
| 71                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | ES        | Hispavic                  | Martorell       | NaOH            | 218                                            | 218                  | —                        | —                       | —               |
| 72                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | ES        | Solvay                    | Torrelavega     | NaOH            | 63 (7)                                         | 63                   | —                        | —                       | —               |
| 75                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | SE        | INEOS KlorViniller        | Stenungsund     | NaOH            | 120                                            | 120                  | —                        | —                       | —               |
| 77                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | CH        | CABB                      | Pratteln        | NaOH            | 27                                             | 27                   | —                        | —                       | —               |
| 82                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | UK        | INEOS KlorViniller        | Runcorn         | NaOH            | 707 (7)                                        | 277                  | —                        | 430                     | —               |
| 85                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | UK        | Brenntag                  | Thetford        | NaOH            | 7                                              | —                    | —                        | 7                       | —               |
| 88                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | SI        | TKI Hrastnik              | Hrastnik        | NaOH            | 16                                             | —                    | —                        | 16                      | —               |
| 91                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | RO        | Oltchim                   | Râmnicu Vâlcea  | NaOH            | 291                                            | 186                  | —                        | 105                     | —               |
| 92                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | RO        | Chimcomplex               | Borzeşti        | NaOH            | 93                                             | —                    | —                        | 93                      | —               |
| 93                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | IT        | Procter and Gamble        | Campochiaro     | NaOH            | 20                                             | —                    | —                        | 20                      | —               |
| 94                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | EL        | Kapachim                  | Inofita Viotias | NaOH            | 4                                              | —                    | —                        | 4                       | —               |
| 95                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | EL        | Unilever Knorr            | Marousi         | NaOH            | 20                                             | —                    | —                        | 20                      | —               |
| 96                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | DE        | Leuna-Tenside             | Leuna           | NaOH            | 15                                             | —                    | —                        | 15                      | —               |
| 97                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | UK        | Industrial Chemicals      | West Thurrock   | NaOH            | 15                                             | —                    | —                        | 15                      | —               |
| <b>Toplam</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |           |                           |                 |                 | <b>12.550</b>                                  | <b>3.271</b>         | <b>1.635</b>             | <b>7.343</b>            | <b>376</b>      |
| <b>Toplam klor-alkali</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |           |                           |                 |                 | <b>U</b>                                       | <b>12.174</b>        |                          |                         | <b>U</b>        |
| <b>Toplam içindeki payı</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |           |                           |                 |                 | <b>%100</b>                                    | <b>%26,1</b>         | <b>%13,0</b>             | <b>%58,5</b>            | <b>%3,0</b>     |
| <p>(1) İzin verilen üretim kapasitesi.</p> <p>(2) Erimiş sodyum klorürün elektrolizi.</p> <p>(3) Kapasitenin bir kısmı kostik yerine alkolatlar ve tiyosülfatlar gibi özel ürünlerin üretimine ayrılmıştır.</p> <p>(4) Hidroklorik asidin elektrolizi.</p> <p>(5) 2013 yılı içerisinde tesis kapatılmıştır.</p> <p>(6) Tesis 2014 yılında 250 kt/yıl klor üretim kapasitesine sahip membran hücreli bir tesise dönüştürülmüştür.</p> <p>(7) Tesiste, tek geçişli tuzlu su sistemi kullanılmaktadır.</p> <p>Not: U = uygulanamaz.</p> <p>Kaynak: [ 9, Euro Chlor 2013 ], [ 57, CAK TÇG 2012 ], [ 347, AkzoNobel 2014 ], [ 348, INEOS ChlorVinyls 2013 ]</p> |           |                           |                 |                 |                                                |                      |                          |                         |                 |

## 8.2 Cıva emisyonlarını azaltma ve cıva ile kontamine olmuş atık oluşumunu azaltma teknikleri

### 8.2.1 Genel bakış

Bölüm 8.2.2’de, **normal tesis işletimi sırasında** cıva emisyonlarını azaltmaya ve cıva ile kontamine olmuş atık oluşumunu azaltmaya yönelik tekniklerin bir özeti sunulmaktadır. Sırasıyla Bölüm 8.2.3 ve 8.2.4’te, havaya ve suya salınan cıva emisyonlarını azaltmaya yönelik boru sonu teknikleri, Bölüm 8.2.5’te kostik sodadan cıvanın uzaklaştırılması ve Bölüm 8.2.6’da cıva ile kontamine olmuş atıkların arıtılması daha ayrıntılı olarak ele alınmaktadır. Cıva emisyonlarını azaltma ve **hizmetten çıkarma sırasında** cıva ile kontamine olmuş atık oluşumunu azaltma teknikleri Bölüm 4.1.3.1’de açıklanmıştır. Hizmetten çıkarma sırasında kullanılan tekniklerin çoğu, normal tesis işletimi sırasında da kullanılır.

### 8.2.2 Cıva emisyonlarını azaltma ve cıva ile kontamine olmuş atıkların oluşumunu azaltma tekniklerinin özeti

#### Açıklama

Cıva emisyonlarını azaltmak, ürünlerin cıva içeriğini azaltmak ve cıva ile kontamine olmuş atık oluşumunu azaltmak için çok çeşitli teknikler kullanılmaktadır.

#### Teknik açıklama

Cıva hücreli tesislerin çalışması sırasında cıva emisyonları meydana gelir ve cıva da ürün ve atıklar yoluyla tesisten ayrılır. Emisyonlar büyük ölçüde azaltılmış olsa da (Şekil 3.4 ve Şekil 3.5), birçoğu ‘iyi idare’ olarak adlandırılan şeyin bir parçası olan çeşitli teknikler kullanılarak birkaç tesiste daha fazla iyileştirme yapılması hala mümkündür. İyi idare için yol gösterici ilkeler, iş yerinin hiçbir kısmında görünür cıvaya tolerans gösterilmemesi ve suyla kaplı cıvaya yalnızca tamamen kaçınılmaz olduğunda ve çok kısa süreler için tolerans gösterilmesidir [ 89, Euro Chlor 2004 ].

Cıva emisyonlarını azaltma teknikleri şunları içerir:

1. Şunlar dahil olmak üzere yönetim sistemi [ 89, Euro Chlor 2004 ]:
  - a. ayrıntılı servis rutinleri;
  - b. personelin eğitimi ve motivasyonu;
  - c. şunlar dahil olmak üzere cıva tüketimini ve emisyon seviyelerini daha iyi anlamak için cıva dengesi [ 86, Euro Chlor 2010 ]:
2. Aşağıdaki özelliklere sahip uygun hücre odası [ 89, Euro Chlor 2004 ]:
  - a. açık zemin oluklarına doğru eğimli, pürüzsüz, çatlaksız, açık renkli ve geçirimsiz bir zemin ile donatılmış;
  - b. dökülmelerin kolayca belirlenmesini ve temizlenmesini sağlamak için iyi aydınlatılmış;
  - c. cıvayı emebilecek ve/veya dökülen malzemelerin temizlenmesini önleyebilecek engellerden ve döküntülerden arındırılmış;
  - d. cıvanın birikebileceği ekipmanların yer almadığı (örneğin kablo kanallarının dikey olarak asılması);
  - e. atık su arıtma sistemine bağlı.
3. Şunlar da dahil olmak üzere izleme ve sızıntı tespiti/onarımı [ 89, Euro Chlor 2004 ]:
  - a. hücre odasında sürekli cıva izleme;

**Klor-Alkali Üretimi** mış standart bir metodolojinin kullanılması;

- ii. mümkünse, dengeyi hesaplamadan önce cıvanın birikebileceği tüm ekipmanların temizlenmesi;
- iii. hücreler ve depodaki cıvanın envanterinin doğru bir şekilde çıkarılması;
- iv. yüksek performanslı izleme sistemlerinin kullanılması.



- b. hidrojene duyarlı ekipmanlar kullanarak sızıntı tespiti;
  - c. contalar ve valfler için planlı önleyici bakım programı;
  - d. mümkünse tespit edilen sızıntıların derhal onarılması.
4. Şunlar dahil olmak üzere cıvanın temizlenmesi ve geri kazanılması [ 89, Euro Chlor 2004 ]:
- a. geri kazanılmış cıvanın kapalı kaplarda derhal izole edilmesi;
  - b. aktif karbon filtreli elektrikli süpürgeler kullanarak cıva döküntülerinin derhal giderilmesi;
  - c. zeminin su ile hafifçe yıkanarak günlük temizliği; potansiyel mikro cıva damlacıkları oluşumu nedeniyle yüksek basınçlı yıkamadan kaçınma.
5. Uygun alanlarda cıva ve cıva ile kontamine olmuş atıkların depolanması (yukarıdaki hücre odası açıklamasına bakınız) [ 89, Euro Chlor 2004 ]:
6. Normal çalışma sırasında çalışma koşullarını stabilize etmek ve hücre açılma sıklığını azaltmak için şunları içeren prosese entegre teknikler [ 116, Euro Chlor 2013 ]:
- a. yüksek saflıkta tuz kullanımı;
  - b. iyi akım dağıtımı için hücreler arası baraların doğrulanması ve temizlenmesi;
  - c. cıva basıncının ve akışının izlenmesi;
  - d. hücrelerde cıva miktarının optimizasyonu;
  - e. anotların farklı hücre bölümleri üzerinde ayarlanması;
  - f. elektrot boşluğu, akım ve voltajın bilgisayarlı kontrolü;
  - g. hücre bileşenlerinin ömrünü izlemek için bilgisayarlı sistem;
  - h. mümkünse, örneğin sodyum molibdat, ferrik sülfat veya kobalt ile işleme tabi tutularak, ayrıştırıcıyı açmadan grafitin tekrar aktive edilmesi.
7. Şunlar dahil olmak üzere cıva buharlaşmasını azaltmak için bakım ve onarım işlemleri sırasında uygulanan prosese entegre teknikler [ 89, Euro Chlor 2004 ]:
- a. planlanmış önleyici bakım programı;
  - b. hücre sökme için ayrıntılı servis rutinleri;
  - c. mümkünse tamamen karbonla birleştirilmiş bir yedek ayrıştırıcı dahil olmak üzere personel ve yedek parçaların mevcudiyetini sağlayarak hücre açma süresinin azaltılması;
  - d. uygun çalışma alanları (yukarıdaki hücre odası açıklamasına bakınız);
  - e. bakım sırasında hücre soğutması;
  - f. kontaminasyonunun giderilmesi zor olduğundan, cıva aktarımı için kauçuk hortumların kullanılmasından kaçınılması;
  - g. aktif karbon filtreleri ile donatılmış elektrikli süpürgeler kullanarak tüm görünür cıvanın uzaklaştırılması;
  - h. hücre tabanının alkali sodyum peroksit solüsyonu ve su ile temizlenmesi; taşınabilir cıva analizörleri ile temizleme işleminin kontrol edilmesi;
  - i. ayakkabıların kontaminasyonunun giderilmesi zor olduğu için hücre tabanına basmaktan kaçınılması;
  - j. çalışmanın kesilmesi durumunda cıvanın buharlaşabileceği tüm ekipmanların üzerinin kapatılması.
8. Şunlar dahil olmak üzere boru sonu teknikleri [ 87, Euro Chlor 2006 ]:
- a. şunlardan kaynaklanan proses egzozundan cıvanın giderilmesi (Bölüm 8.2.3.1)
    - i. kapalı uç kutuları ve ayrı uç kutusu havalandırması;
    - ii. elektrikli süpürgeler;
    - iii. cıva pompası contaları;
    - iv. tuzlu su devresi ve tuz çözücü;
    - v. cıva damıtma;
  - b. hidrojen cıvanın uzaklaştırılması (Bölüm 8.2.3.2);
  - c. atık sudan cıvanın uzaklaştırılması (Bölüm 8.2.4);
  - d. kostik sodadan cıvanın uzaklaştırılması (Bölüm 8.2.5).

**Elde edilen çevresel faydalar**

Bu tekniklerin çevresel faydaları şunları içerir:

- cıva emisyonlarının azaltılması;
- ürünlerin cıva içeriğinin azaltılması;
- cıva ile kontamine olmuş atık oluşumunun azaltılması.

**Çevresel performans ve işletme verileri**

Bir tesisten kaynaklanan genel cıva emisyonları, kullanılan tüm tekniklerin birleşik etkisine bağlıdır. Cıva emisyonlarını etkileyen diğer faktörler Bölüm 3.5.6.2.2'de açıklanmıştır.

2005'ten 2011'e kadar çok düşük cıva emisyon seviyelerine ulaşan iki tesis tarafından uygulanan tekniklerin bir özeti Tablo 8.2 ve Tablo 8.3'te verilmektedir. Bu iki tesis 1970 civarında faaliyete geçmiştir. İşletmeciler en başından beri cıva emisyonlarının azaltılmasını dikkate almıştır. Düşük emisyon seviyeleri, çok sayıda teknik ve sürekli iyileştirme uygulanarak elde edilmiştir.

**Tablo 8.2:** 2005-2011 yılları arasında Stenungsund'daki (İsveç) INEOS ChlorVinyls tesisinde uygulanan tekniklere ve cıva emisyonu seviyelerine genel bakış  
Ekler

| Cıva kaynağı                                                                      | Uygulanan teknikler                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Artık cıva konsantrasyonu (yıllık ortalama) | Akış hızı                                                                            | g/t yıllık klor kapasitesi cinsinden Hg emisyonu/kayıbı (yıllık ortalama) | Alıcı ortam                |
|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| <b>Tüm kaynaklar</b>                                                              | <ul style="list-style-type: none"> <li>Ayrıntılı servis rutinleri</li> <li>Personelin eğitimi ve motivasyonu</li> <li>Sürekli cıva izleme</li> <li>Akım ve voltajın bilgisayarlı kontrolü</li> <li>Vakum tuzu</li> </ul>                                                                                            | U                                           | U                                                                                    | U                                                                         | Hepsi                      |
| <b>Hücre odası</b>                                                                | <ul style="list-style-type: none"> <li>Ekipmanın sızdırmazlığının iyileştirilmesi</li> <li>Çıkış uç kutularının kapatılması ve emilmesi</li> <li>Poliüretan kaplı zemin kat</li> <li>Birinci katta yer alan elektrolizörler</li> <li>Döküntünün hemen giderilmesi</li> <li>Bakım sırasında hücre soğutma</li> </ul> | 2–8 µg/m <sup>3</sup> (hücre odasında)      | 300.000–600.000 m <sup>3</sup> /a veya 22.500–45.000 m <sup>3</sup> /üretilen t klor | 0,12–0,17                                                                 | Hava                       |
| <b>Proses atık gazı (elektrikli süpürge ve tükenmiş ön kaplama kurutma dahil)</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>Cıva pompalarının salmastralarındaki deliklerinin anolit ile yıkanması</li> <li>Giriş uç kutularının hidrojen arıtma ünitesine bağlanması</li> <li>Temizleyicilerin deşarjında aktif karbonla filtreleme</li> </ul>                                                          | < 1 µg/m <sup>3</sup> (atık gazda)          | Elektrikli süpürgeyi kullanırken 20 m <sup>3</sup> /d                                | < 0,0005                                                                  | Hava                       |
| <b>Hidrojen</b>                                                                   | Aktif karbonla filtreleme                                                                                                                                                                                                                                                                                           | < 10 µg/m <sup>3</sup> (H <sub>2</sub> 'de) | 311 m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> /üretilen t klor                                   | 0,002                                                                     | Hava veya ürün             |
| <b>Atık su</b>                                                                    | Hidrazin ile işlem, ardından çökeltme, kumla filtreleme ve aktif karbonla filtreleme                                                                                                                                                                                                                                | < 20 µg/l (atık suda)                       | <37.000 m <sup>3</sup> /yıl                                                          | 0,00–0,01                                                                 | Su                         |
| <b>Kostik soda</b>                                                                | Aktif karbonla filtreleme                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 5–10 µg/l (ağırlıkça %50 NaOH içinde)       | 1,128 t %100 NaOH/üretilen t klor                                                    | ~ 0,01                                                                    | Ürün                       |
| <b>Toplam</b>                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                             |                                                                                      | <b>0,13–0,18</b>                                                          | <b>Hava, ürünler ve su</b> |
| <b>Atık</b>                                                                       | Sahada arıtma yok. Kostik filtre kalıntısı ve atık su çamuru, arıtma için saha dışındaki bir damıtma ünitesinde depolanır. Geri kazanılan cıva miktarı bilinmiyor. Tuzlu su filtreleme çamuru atık depolama sahasında bertaraf edilir.                                                                              | BV                                          | BV                                                                                   | 0,0–39                                                                    | Atık                       |

Not: U = uygulanamaz; BV = bilgi verilmedi.

Kaynak: [ 55, Euro Chlor 2014 ], [ 116, Euro Chlor 2013 ]



Tablo 8.3: 2005-2011 yılları arasında Antwerp-Lillo'daki (Belçika) Solvin tesisinde uygulanan tekniklere ve cıva emisyonu seviyelerine genel bakış

| Cıva kaynağı                                                               | Uygulanan teknikler                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | Artık cıva konsantrasyonu (yıllık ortalama) | Akış hızı                                                                                 | g/t yıllık klor kapasitesi cinsinden Hg emisyonu/kaybı (yıllık ortalama) | Alıcı ortam                |
|----------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| Tüm kaynaklar                                                              | <ul style="list-style-type: none"> <li>Ayrıntılı servis rutinleri</li> <li>Personelin eğitimi ve motivasyonu</li> <li>Sürekli cıva izleme</li> <li>Akım ve voltajın bilgisayarlı kontrolü</li> <li>Anotların farklı hücre bölümleri üzerinde ayarlanması</li> <li>Cıva akışının izlenmesi</li> </ul>                             | U                                           | U                                                                                         | U                                                                        | Hepsi                      |
| Hücre odası                                                                | <ul style="list-style-type: none"> <li>Ekipmanın sızdırmazlığının iyileştirilmesi</li> <li>Uç kutularını kapatılması ve emilmesi</li> <li>Akrilat reçine ile kaplanmış giriş kat</li> <li>Birinci katta bulunan elektrolizörler</li> <li>Döküntülerin hemen giderilmesi</li> <li>Bakım sırasında hücrenin soğutulması</li> </ul> | 2–8 µg/m <sub>3</sub> (hücre odasında)      | 1.500.000 m <sub>3</sub> /s veya 70.000 m <sub>3</sub> /üretilen t klor                   | 0,17–0,25                                                                | Hava                       |
| Proses atık gazı (elektrikli süpürge ve tükenmiş ön kaplama kurutma dahil) | <ul style="list-style-type: none"> <li>Aktif karbonla filtreleme (uç kutular klor ve hidrojen arıtma ünitesine bağlıdır)</li> </ul>                                                                                                                                                                                              | < 1 µg/m <sub>3</sub> (atık gazda)          | Elektrikli süpürgeyi kullanırken 20 m <sub>3</sub> /d                                     | 0,01–0,13                                                                | Hava                       |
| Hidrojen                                                                   | Aktif karbonla filtreleme                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | < 10 µg/m <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> 'de) | 311 m <sub>3</sub> H <sub>2</sub> /üretilen t klor; maksimum akış 8.000 m <sub>3</sub> /s | 0,002                                                                    | Hava veya ürün             |
| Atık su                                                                    | Sülfid ile işlem, ardından çökeltme ve kumla filtreleme                                                                                                                                                                                                                                                                          | < 20 µg/l (atık suda)                       | < 1.000.000 m <sub>3</sub> /yıl                                                           | 0,01–0,04                                                                | Su                         |
| Kostik soda                                                                | Aktif karbonla filtreleme                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 5–15 µg/l (ağırlıkça %50 NaOH içinde)       | 1,128 t %100 NaOH/üretilen t klor                                                         | 0,02–0,09                                                                | Ürün                       |
| <b>Toplam</b>                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                             |                                                                                           | <b>0,26–0,45</b>                                                         | <b>Hava, ürünler ve su</b> |
| Atık                                                                       | Sahada arıtma yok. Atıklar saha dışında arıtılır ve atık depolama sahasına atılır                                                                                                                                                                                                                                                | BV                                          | BV                                                                                        | 0,0–25                                                                   | Atık                       |

Not: U = uygulanamaz; BV = bilgi verilmedi.

*Kaynak:* [ 55, Euro Chlor 2014 ], [ 116, Euro Chlor 2013 ]

Eski hücre odası binaları bazen cıva ile kontamine olur ve hücre odasından çıkan cıva emisyonlarını azaltmaya yönelik tekniklerin etkileri ancak birkaç yıl sonra yeni bir dengeye ulaşıldığında fark edilebilir.

Tablo 8.4'te, yukarıda belirtilen tekniklerin uygulanmasıyla en iyi şekilde elde edilebilecek cıva emisyonu seviyeleri ve ürünler aracılığıyla yaşanan cıva kayıpları gösterilmektedir.

**Tablo 8.4:** En iyi şekilde elde edilebilecek cıva emisyonu seviyeleri ve ürünler aracılığıyla yaşanan cıva kayıpları

| Alıcı ortam                      | Cıva kaynağı                                              | g/t yıllık klor kapasitesi cinsinden cıva emisyonu/kayı (yıllık ortalama) |
|----------------------------------|-----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| Hava                             | Hücre odası                                               | 0,2–0,3                                                                   |
|                                  | Cıva damıtma ünitesi dahil proses egzozu                  | 0,0003–0,01                                                               |
|                                  | Cıva damıtma ünitesinden çıkan arıtılmamış soğutma havası | 0,006–0,1                                                                 |
| Hava/Ürün                        | Hidrojen                                                  | < 0,003                                                                   |
| Su                               | Atık su                                                   | 0,004–0,055                                                               |
| Ürün                             | Kostik soda                                               | 0,01–0,05                                                                 |
| <b>Toplam</b>                    |                                                           | <b>0,2–0,5</b>                                                            |
| Kaynak: [ 116, Euro Chlor 2013 ] |                                                           |                                                                           |

### Çapraz ortam etkileri

Atık gazdan, atık sudan ve ürünlerden cıva gidermek için teknikler uygulandığında bazı ham maddeler ve enerji tüketilir. Ortaya çıkan atıklar daha fazla arıtma ve/veya bertaraf gerektirir (Bölüm 8.2.6).

Proses atık gazlarını, atık suları ve atıkları arıtmaya yönelik bazı teknikler, daha az atık veya prosese doğrudan geri döndürülebilecek atık oluşumuna neden olur, ancak cıva azaltma açısından diğer tekniklere göre daha düşük performans gösterirler (örneğin, klor içeren tuzlu su veya kalomel reaksiyonuyla atık gazlardan cıva giderme; bkz. Bölüm 8.2.3).

Atık sudan cıva gidermek için kullanılan maddelerden bazıları toksiktir (örneğin hidrazin) veya toksik maddelerin oluşumuna (örneğin pH derecesinin düşmesi üzerine sülfitten hidrojen sülfid oluşumu) yol açabilir.

### Uygulanabilirlikle ilgili teknik hususlar

Genel olarak, bu tekniklerin uygulanabilirliği konusunda herhangi bir teknik kısıtlama yoktur.

### Ekonomi

Tablo 4.7, atık gazdan, atık sudan, ürünlerden ve atıklardan cıvanın giderilmesiyle ve ayrıca izleme ve işçilikle ilgili tahmini maliyetlere ilişkin bazı rakamlar içermektedir.

### Uygulamanın itici gücü

Bu tekniklerin uygulanması için itici güçler şunları içerir:

- çevre mevzuatı;
- iş sağlığı ve güvenliği mevzuatı;
- ürün kalitesinin iyileştirilmesi;
- cıva ile kontamine olmuş atıkların bertarafı ile ilgili maliyetlerin azaltılması.

### Örnek tesisler

- Stenungsund'da (İsveç) INEOS ChlorVinyls, klor kapasitesi 120 kt/yıl, Uhde tasarımı 64 elektrolizör (katot alanı 15 m<sup>2</sup>); 1969 yılında faaliyete geçti;
- Antwerp-Lillo'da (Belçika) Solvin, cıva hücresi ünitesinin klor kapasitesi 180 kt/yıl, Solvay tasarımı 108 elektrolizör (katot alanı 17 m<sup>2</sup>), 1970 yılında faaliyete geçti. Tesis 2012 yılında membran hücresi tekniğine dayalı bir tesise dönüştürülmüştür.

### Referans literatür

[ 55, Euro Chlor 2014 ], [ 86, Euro Chlor 2010 ], [ 87, Euro Chlor 2006 ], [ 89, Euro Chlor 2004 ], [ 116, Euro Chlor 2013 ]

## 8.2.3 Hidrojen dahil havaya salınan cıva emisyonlarının azaltılması

### 8.2.3.1 Proses egzozlarından cıvanın giderilmesi

#### Genel bakış

Proses egzozları, hücre odası havalandırma havası ve ürün olarak hidrojen dışında, cıvanın havaya yayılabileceği tüm gaz akışlarını ifade eder. Proses egzozunun kaynakları Bölüm 3.5.6.3.1'de açıklanmıştır. Bazı akışlar arıtmadan önce birleştirilebilirken, diğerleri ayrı arıtma üniteleri gerektirir. Örneğin, patlayıcı karışımların oluşmasını önlemek için hidrojen akışları genellikle önemli miktarda hava içeren akışlarla karıştırılmaz [ 87, Euro Chlor 2006 ].

Cıva esas olarak şu yöntemlerle giderilir [ 1, Ullmann's 2006 ], [ 87, Euro Chlor 2006 ]:

- iyotlu veya kükürtlü aktif karbon üzerinde yüzeye tutundurma;
- cıva(II) klorür oluşturmak için hipoklorit veya klorlu tuzlu su ile yıkama;
- dolgulu bir kolonda kaya tuzu gibi katı bir substrat üzerinde toplanan dicıva diklorür (kalomel) oluşturmak için klor eklenmesi.

Arıtılmış proses egzozundaki cıva konsantrasyonları tipik olarak  $\leq 30 \mu\text{g}/\text{m}^3$  düzeyindedir [ 87, Euro Chlor 2006 ].

#### iyotlu veya kükürtlü aktif karbon üzerinde yüzeye tutundurma;

Birçok tesis, iyotlu veya kükürtlü aktif karbon üzerinde yüzeye tutundurma tekniğini kullanır.

Aktif karbonla filtreleme, daha fazla arıtma ve/veya bertaraf gerektiren cıva ile kontamine olmuş atık oluşumuna yol açar. Bu atıktan damıtma yoluyla metalik cıva geri kazanılabilir (Bölüm 8.2.6).

#### Hipoklorit veya klorlu tuzlu su ile yıkama

Yıkama genel olarak, dolgulu kolonlarda ters akımlı hipoklorit veya klorlu tuzlu suyla gerçekleştirilir. Element halindeki cıva oksitlenir ve ortaya çıkan sıvı, tuzlu su sistemine geri döndürülebilir. Yıkama sıvısı olarak klorlu tuzlu su kullanılması durumunda, kloru uzaklaştırmak için atık gazın klor soğurma ünitesinde daha fazla arıtılması gerekirken, alkali hipoklorit çözeltisi kullanılması durumunda, atık gazın sadece bir ayırıcıdan geçirilerek sürüklenen sıvı damlacıklarının uzaklaştırılması gerekir [ 343, UBA DE 1997 ].

İşlemden sonra kalan cıva konsantrasyonlarının 50-100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  olduğu bildirilmiştir; bu 0,006-0,01 g/t yıllık klor kapasitesine karşılık gelir [ 343, UBA DE 1997 ].

100 kt/yıl klor kapasiteli ve 2000 m<sup>3</sup>/s atık gaz akış hızına sahip bir tesis için 1997 yılında bir yıkama sisteminin (hipoklorit veya klor içeren tuzlu su kullanan) maliyetleri 1,8 DEM/üretilen t klor olarak bildirilmiştir (0,9 EUR/üretilen t klora eş değer, EUR/DEM = 1,97, para birimi dönüştürme tarihi Kasım 1997) [ 343, UBA DE 1997 ].



### Kalomel reaksiyonu

Klor eklenerek element halindeki cıva, dolgulu bir kolonda kaya tuzu gibi katı bir substrat üzerinde toplanan dicıva diklorüre (kalomel,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) dönüştürülür. Bu katı, klor içeren tuzlu su kullanılarak rejenere edilebilir ve daha sonra tuzlu su sistemine geri döndürülür [ 343, UBA DE 1997 ].

İşlemden sonra kalan cıva konsantrasyonlarının  $50\text{--}100\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$  olduğu bildirilmiştir; bu  $0,006\text{--}0,01\text{ g/t}$  yıllık klor kapasitesine karşılık gelir [ 343, UBA DE 1997 ]. Ancak ICI, basit bir akışkanlaştırılmış yıkayıcı sisteminin cıva emisyonlarında artışa yol açabileceğini bildirmiştir. 'Döner paspaslı' yıkayıcılar kullanılarak daha iyi performans elde edilebilir [ 116, Euro Chlor 2013 ].

$100\text{ kt/yıl}$  klor kapasiteli ve  $2000\text{ m}^3/\text{s}$  atık gaz akış hızına sahip bir tesis için 1997 yılında bir kalomel sisteminin maliyetleri  $2,6\text{ DEM/}\text{üretilen t klor}$  olarak bildirilmiştir ( $1,3\text{ EUR/}\text{üretilen t klor}$  a eş değer,  $\text{EUR/DEM} = 1,97$ , para birimi dönüştürme tarihi Kasım 1997) [ 343, UBA DE 1997 ].

### 8.2.3.2 Hidrojenin cıvadan arındırılması

#### Genel bakış

Hidrojen gazı akışı, ayrıştırıcıyı  $90\text{--}130\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta terk ettiğinde cıvaya neredeyse doymun haldedir. Gaz fazındaki cıvanın doymunluk derişimi  $80\text{ }^\circ\text{C'de } 0,836\text{ g}/\text{m}^3$  ve  $100\text{ }^\circ\text{C'de } 2,40\text{ g}/\text{m}^3$ 'tür [ 1, Ullmann's 2006 ]. Bu cıva genellikle çok aşamalı bir prosesle uzaklaştırılır [ 87, Euro Chlor 2006 ].

İlk aşamada, hidrojen, hücrenin hemen üzerine monte edilmiş bir ısı eşanjörü veya ayrıştırıcı içindeki bir soğutucu ile soğutulur. Yoğunlaştırılmış cıva su ile geri dönüştürülür ve doğrudan ayrıştırıcıya gönderilir [ 87, Euro Chlor 2006 ].

İkinci aşama şunları içerebilir [ 87, Euro Chlor 2006 ]:

- soğutulmuş su ile soğutma veya yıkama;
- sıkıştırma ve soğutma;
- hipoklorit ile yıkama;
- kalomel reaksiyonunun kullanılması.

İlk iki seçenekte cıva metalik cıva olarak geri kazanılır; son iki seçenekte ise elde edilen sıvı, tuzlu suyla yeniden dolaşıma sokulabilir (Bölüm 8.2.3.1). Üçüncü aşama için çeşitli teknikler mevcuttur.

#### cıvanın iyotlu veya kükürtlü aktif karbon üzerinde yüzeye tutundurulması;

En yaygın olarak, cıva, karbon yatağında su yoğunlaşmasını önlemek için hidrojen sıcaklığının ( $10\text{--}20\text{ }^\circ\text{C}$ ) yeterli artışından sonra, iyotlu veya kükürtlü aktif karbon üzerinde yüzeye tutundurma yoluyla uzaklaştırılır [ 87, Euro Chlor 2006 ]. Kalıntı cıva derişimlerinin tipik olarak  $2\text{--}30\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$  aralığında olduğu [ 1, Ullmann's 2006 ] veya  $30\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 'ün altında olduğu (yaklaşık  $0,01\text{ g/t}$  yıllık klor kapasitesi) bildirilmiştir [ 87, Euro Chlor 2006 ]. Hidrojen işlemden önce sıkıştırılırsa, yaklaşık  $0,003\text{ g/t}$  yıllık klor kapasitesine karşılık gelen yaklaşık  $10\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 'lük daha düşük cıva derişimleri elde edilebilir [ 87, Euro Chlor 2006 ].

Stenungsund'daki (İsveç) INEOS ChlorVinyls tesisinde, hidrojendeki kalıntı cıva konsantrasyonları, 2005 ile 2011 yılları arasında  $10\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 'ten azdı ve bu,  $0,002\text{ g/t}$  yıllık klor kapasitesine karşılık geliyordu (Tablo 8.2). Antwerp-Lillo'daki (Belçika) Solvin tesisinde, hidrojendeki kalıntı cıva konsantrasyonları, 2005 ile 2011 yılları arasında  $10\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 'ten daha azdı ve bu,

$0,002\text{ g/t}$  yıllık klor kapasitesine karşılık geliyordu (Tablo 8.3).

Aktif karbonla filtreleme, daha fazla arıtma ve/veya bertaraf gerektiren cıva ile kontamine olmuş atık oluşumuna yol açar. Bu atıktan damıtma yoluyla metalik cıva geri kazanılabilir (Bölüm 8.2.6).

Lavéra'daki (Fransa) Kem One (eski adıyla Arkema) tesisinde, 1997'de kükürtlü aktif karbonla filtreleme sistemi için yatırım maliyetleri, soğutma adımıyla sonra sıcaklığı 20–25 °C'ye çıkarmak için gerekli ısı eşanjörü, donanımlı kule ve gerekli filtreler dahil olmak üzere 0,45-0,5 milyon EUR tutmuştur. Kükürtlü aktif karbonun iki ila üç yılda bir değiştirilmesi gerekir. Soğutma aşamasının verimliliğine bağlı olarak ömrü daha uzun olabilir [ 116, Euro Chlor 2013 ].

#### **Bakır oksit kullanarak cıva giderme**

Cıva, alternatif olarak, bakır(II) oksit kullanılarak üçüncü aşamada uzaklaştırılabilir. Antwerp-Lillo'daki (Belçika) Solvin tesisinde, bu teknikte elde edilen hidrojendeki ortalama cıva derişimi 10 µg/m<sup>3</sup>tür; bu da 0,003 g/t yıllık klor kapasitesine karşılık gelir [ 116, Euro Chlor 2013 ].

#### **Cıvanın bakır/alüminyum oksit veya gümüş/çinko oksit üzerinde yüzeye tutundurulması**

Üçüncü aşama olarak 2–20 °C sıcaklıkta bir alüminyum oksit taşıyıcı üzerindeki bakır üzerinde veya bir çinko oksit taşıyıcı üzerindeki gümüş üzerinde yüzeye tutundurma tekniği kullanıldığında 1 µg/m<sup>3</sup>'ten düşük cıva konsantrasyonları elde edilebilir [ 1, Ullmann's 2006 ], [ 87, Euro Chlor 2006 ].

### **8.2.4 Suya salınan cıva emisyonlarının azaltılması**

Cıva ile kontamine olmuş atık su kaynakları Bölüm 3.5.7.1'de açıklanmıştır. Bu akışların çoğu prosese geri döndürülebilir ve böylece 0,3–1,0 m<sup>3</sup>/üretile ton klor düzeyinde atık su miktarı elde edilebilir [ 1, Ullmann's 2006 ].

Deşarj öncesi kalan atık sudaki cıva seviyelerini azaltmak için çeşitli teknikler mevcuttur. Bu teknikler performans seviyeleri ile birlikte Bölüm 4.1.3.1 ve Tablo 4.10'da açıklanmıştır.

### **8.2.5 Kostik sodanın cıvadan arındırılması**

Cıva hücrelerinden çıkan ağırlıkça %50 kostik soda, denuder türüne ve sıcaklığa bağlı olarak genellikle 2,5-25 mg/l aralığında metalik cıva içerir. Bazı uygulamalar için çok saf sodyum veya potasyum hidroksit gereklidir.

Kostik sodadaki cıva seviyelerini düşürmenin en yaygın tekniği, kaplanmış mum veya plakalı filtrelerde aktif karbonlu filtrelemedir. Cıva, özel bir karbon ön kaplama tarafından soğurulur ve kuru topak olarak filtreden çıkarılır. Bu teknik, filtrelemeden önceki cıva içeriği 5-20 mg/l aralığındaysa, ağırlıkça %50 kostikte 50 µg/l maksimum cıva içeriği elde edilmesini sağlar [ 116, Euro Chlor 2013 ]. Kostik filtreleme ünitesi, akış hızı değişikliklerine karşı hassastır ve düşük cıva seviyeleri yalnızca kesintisiz çalışma sırasında elde edilir [ 17, Hollanda Bakanlığı 1998 ].

Stenungsund'daki (İsveç) INEOS ChlorVinyls tesisinde filtre alanları 80 m<sup>2</sup>'dir. Ağırlıkça %50 kostik sodadaki kalıntı cıva konsantrasyonları, 2005 ile 2011 yılları arasında 5-10 µg/l'yd; bu yaklaşık olarak 0,01 g/t yıllık klor kapasitesine karşılık geliyordu (Tablo 8.2). Antwerp-Lillo'daki (Belçika) Solvin tesisinde, ağırlıkça %50 kostik sodadaki kalıntı cıva konsantrasyonları, 2005-2011 yılları arasında 5–15 µg/l'yd; bu 0,02–0,09 g/t yıllık klor kapasitesine karşılık geliyordu (Tablo 8.3).

Aktif karbonla filtreleme, daha fazla arıtma ve/veya bertaraf gerektiren cıva ile kontamine olmuş atık oluşumuna yol açar. Bu atıktan damıtma yoluyla metalik cıva geri kazanılabilir (Bölüm 8.2.6).

1998 yılında, 15 m<sup>2</sup> alana sahip bir filtrenin fiyatı yaklaşık 5 milyon BEF (yaklaşık 0,12 milyon EUR, EUR/BEF = 40,59, para birimi dönüştürme tarihi Ağustos 1998), kurulum maliyetleri ise tüm işletim aletleri dahil olmak üzere yaklaşık 10 milyon BEF (yaklaşık 0,25 milyon EUR) idi [ 342, Solvay 1998 ].

## 8.2.6 Cıva ile kontamine olmuş atıkların arıtılması

Bir cıva hücreli klor-alkali tesisinden çıkan cıvanın çoğu, cıva emisyonunun azaltılmasından kaynaklanan atıklar da dahil olmak üzere prosten kaynaklanan çeşitli atıklarda bulunur. Ayrıca, bakım, yapım ve yıkım işlemlerinden kaynaklanan, cıva ile kontamine olabilecek katı atıklar da vardır. Tablo 4.8’de, atık türleri ve olası kontaminasyon giderme tekniklerine genel bir bakış sunulmaktadır. Tablo, bir cıva hücreli tesisin hizmetten çıkarılma aşamasıyla ilgilidir, ancak normal tesis işletimi sırasında da aynı tür atıklar ortaya çıkar.

Uygun kontaminasyon giderme tekniğinin seçilmesi, cıvanın konumuna, konsantrasyonuna ve her bir atık kategorisi için kimyasal durumuna bağlıdır. Bu nedenle, her atığı arıtmadan önce, tercihen kimyasal analizle atığın niteliğinin değerlendirilmesi esastır. Ancak, katı atıklar genellikle homojen olmadığı için temsili örnekleme zor olabilir. Dolayısıyla tahmin yapılması gerekli hale gelebilir.

Genellikle bir atık yönetim planı hazırlanır ve izin veren makamlarla paylaşılır. Bu plan genellikle, bertaraf için gönderilen cıva ile kontamine olmuş atık miktarını azaltmayı ve cıvanın prosese geri döndürülmesini amaçlar. Bu tür bir planın unsurları arasında şunlar yer alır [ 116, Euro Chlor 2013 ]:

- ayrıntılı servis rutinleri;
- tutulacak kayıtlara ilişkin hükümler;
- oluşan farklı atık türlerinin tanımları ve bunların oluşumunu azaltma teknikleri;
- farklı atık türlerinin miktar tayinine ilişkin hükümler;
- depolama hükümleri;
- hem sahada hem de saha dışında stabilizasyon ve nihai bertaraf dahil olmak üzere atık arıtma hükümleri;
- atık arıtma öncesi ve sonrası numune alma ve analiz yöntemleri ve sıklıkları.

Tablo 8.5’te, cıva ile kontamine olmuş atıkların arıtılmasına yönelik tekniklere genel bir bakış ve tipik performans seviyeleri sunulmaktadır. Diğer örnekler Tablo 3.37 ve Tablo 3.38’de verilmiştir.

**Tablo 8.5: Cıva ile kontamine olmuş atıkların arıtılmasına yönelik tekniklere genel bir bakış ve tipik performans seviyeleri**

| Atık türü                                                                                        | Özellikler/Tipik miktarlar                                             | Arıtma öncesi g/kg cinsinden cıva içeriği | İşlem                                                                                                                   | mg/kg cinsinden nihai cıva içeriği |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| <b>Tuzlu su çamuru (Bölüm 3.5.9.2)</b>                                                           | Tuz kalitesine bağlı olarak 20 kg/üretilen t Cl <sub>2</sub> 'ye kadar | < 0,15                                    | Stabilizasyondan sonra atık sahasına boşaltım                                                                           | BV                                 |
| <b>Ayrıştırıcılardan gelen grafit (Bölüm 3.5.9.6)</b>                                            | 10–20 g/üretilen t Cl <sub>2</sub>                                     | 10–100                                    | <ul style="list-style-type: none"> <li>Damıtma</li> <li>Stabilizasyondan sonra atık sahasına boşaltım</li> </ul>        | 20–200                             |
| <b>Proses egzozlarının ve hidrojenin arıtılmasından kaynaklanan aktif karbon (Bölüm 3.5.9.5)</b> | 10–20 g/üretilen t Cl <sub>2</sub>                                     | 100–200                                   | <ul style="list-style-type: none"> <li>Kimyasal işlem</li> <li>Stabilizasyondan sonra atık sahasına boşaltım</li> </ul> | 20–200                             |
| <b>Atık su arıtımından kaynaklanan aktif karbon (Bölüm 3.5.9.4)</b>                              | 50–400 g/üretilen t Cl <sub>2</sub>                                    | 10–50                                     | <ul style="list-style-type: none"> <li>Damıtma</li> <li>Stabilizasyondan sonra atık sahasına boşaltım</li> </ul>        | < 10                               |
| <b>Kostik filtrelemeden kaynaklanan aktif karbon (Bölüm 3.5.9.3)</b>                             | 20–50 g/üretilen t Cl <sub>2</sub>                                     | 150–500                                   | <ul style="list-style-type: none"> <li>Damıtma</li> <li>Stabilizasyondan sonra atık sahasına boşaltım</li> </ul>        | 20–200                             |
| <b>Depolama tanklarından, çukurlarından vb. gelen çamurlar</b>                                   | Potansiyel olarak önemli miktarlar                                     | Genellikle yüksek cıva içeriği            | Damıtma                                                                                                                 | BV                                 |
| <b>Kauçuk astar</b>                                                                              | Değişken miktarlar                                                     | Değişken                                  | <ul style="list-style-type: none"> <li>Asit banyosu, kriyojenik ve/veya yıkama</li> <li>Yakma</li> </ul>                | 300                                |
| <b>Kaplamalı metal malzemeler</b>                                                                | Yüzey kontaminasyonu                                                   | Genellikle < 1                            | Termal, kesme ve yıkama veya kriyojenik                                                                                 | BV                                 |
| <b>Çelik/demir yapı parçaları</b>                                                                | Değişken miktarlar                                                     | Homojen değil, genellikle < 10            | <ul style="list-style-type: none"> <li>Asit banyosu</li> <li>Hurda olarak satış</li> </ul>                              | < 5–10                             |
| <b>Beton ve diğer yapı atıkları</b>                                                              | Değişken miktarlar                                                     | Homojen değil, genellikle < 1             | İçeriğine bağlı olarak tehlikeli atık veya diğer atıklar olarak atık sahasında depolama                                 | > 10<br>< 10                       |
| Not: BV = bilgi verilmedi.<br>Kaynak: [ 243, Stenhammar 2000 ]                                   |                                                                        |                                           |                                                                                                                         |                                    |

### Mekanik ve fiziksel işlem

Mekanik ve fiziksel işlem, su ile yıkama (basıncılı veya basıncsız), ultrasonik titreşim ve uygun yüzeye tutundurma veya yoğunlaşma sistemlerine sahip elektrikli süpürgeleri içerir. Önemli miktarlarda metalik cıva mevcutsa mekanik ve fiziksel işlemler uygundur [ 87, Euro Chlor 2006 ], [ 94, Euro Chlor 2009 ]. Diğer teknikler arasında kauçuk kaplı çelik veya kaplanmış metalik malzemeler için azot ile kriyojenik işlem [ 45, Euro Chlor 1997 ] ve kaplanmış metalik

malzemeler için akışkanlaştırılmış yatakta ılık kumlama [ 116, Euro Chlor 2013 ] bulunmaktadır. Meydana gelen sıvı akışları genellikle ek arıtma gerektirir. Tüm arıtma teknikleri havaya salınan cıva emisyonlarına yol açabilir [ 87, Euro Chlor 2006 ], [ 94, Euro Chlor 2009 ].

**Kimyasal işlem**

Kimyasal işlem, hipoklorit, klorlu tuzlu su veya hidrojen peroksit ile arıtmayı içerir. Sıvı akışları, tuzlu su sistemine geri döndürülebilir veya cıvanın geri kazanılması ve geri dönüştürülmesi ile atık su olarak arıtılabilir (Bölüm 4.1.3.1) [ 87, Euro Chlor 2006 ].

**Damıtma**

Damıtma birçok cıva hücreli klor-alkali tesisi tarafından kullanılır. Bu tesislerin bazılarının kendi damıtma üniteleri varken, diğerleri dışarıdan bir damıtma şirketinden hizmet satın alır [ 59, Euro Chlor 2010 ], [ 94, Euro Chlor 2009 ].

Cıva element halinde mevcutsa, cıvanın katı atıklardan damıtılması işlemi özel damıtma ünitelerinde gerçekleştirilebilir. Bu nedenle bazı katı atıklar damıtılamaz (örneğin, cıva bir tuz olarak mevcut olduğunda; bkz. Tablo 4.8). Cıva metalik cıva olarak geri kazanılır ve hücrelerde gelecekte eksilen cıvanın tamamlanması için kullanılabilir [ 45, Euro Chlor 1997 ]. Damıtma, cıvayı atıklardan büyük ölçüde uzaklaştırarak tipik olarak 50 mg/kg'den daha düşük kalıntı seviyelerine indirir [ 17, Hollanda Bakanlığı 1998 ].

Cıva damıtma ünitesinden çıkan proses egzozları genellikle ek arıtmaya tabi tutulur (Bölüm 8.2.3.1). Arıtmadan sonra kalıntı, havalandırma havası ile soğutulabilir. Bu havalandırma havası az miktarda cıva içerir. Antwerp-Lillo'daki (Belçika) Solvin tesisinde, havalandırma havasındaki kalıntı cıva derişimi 10 µg/m<sup>3</sup>'ten azdır; bu da 0,005 g/t yıllık klor kapasitesinden daha düşük bir değere karşılık gelir [ 116, Euro Chlor 2013 ].

Damıtmadan elde edilen katı kalıntı, atık depolama sahasına atılır veya yer altında depolanır.

**Stabilizasyon ve nihai bertaraf**

Çoğu durumda, arıtmadan kaynaklanan cıva ile kontamine olmuş katı kalıntılar, bertaraf edilmeden önce stabilizasyon gerektirir. Stabilizasyon, nihai bertaraf alanından sızıntı riskini azaltmak için cıva ve bileşiklerinin daha az çözünür bir forma dönüştürülmesini sağlar. Çoğu durumda, cıva, cıva sülfite dönüştürülmek üzere kükürt veya kükürt bileşikleri ile işleme tabi tutulur. Bu aynı zamanda, örneğin çimento bazlı malzemelerde fiziksel stabilizasyon ile birlikte yapılabilir. Stabilizasyondan sonra atık, atık depolama sahasına atılır veya yer altında depolanır.

### 8.3 Asbest emisyonlarını azaltma ve asbest içeren atık oluşumunu azaltma teknikleri

#### Açıklama

Bu bölümde açıklanan teknikler, personelin eğitimi, uygun çalışma alanlarının sağlanması, asbestin uygun şekilde kullanılması, atık gazların arıtılması, diyafram bozulmasının önlenmesi ve düzenli izlemeyi içerir.

#### Teknik açıklama

Bir diyafram hücreli tesiste havaya salınan asbest emisyonları büyük olasılıkla asbest kuru olduğunda, yani asbest süspansiyonunun hazırlanmasından önceki kullanım aşamalarında ve kullanılmış asbestin taşınması sırasında meydana gelir. Suda asılı halde bulunan asbestin doğrudan atmosfere yayılma potansiyeli yoktur. Ancak, ıslak asbest kuruyabilir ve daha sonra havaya karışabilir. Katot üzerindeki diyaframlar kurduğunda, lifler floropolimer matrisine gömülür ve bu nedenle diyafram hasar görmediği sürece atmosfere yayılma olasılığı yoktur [17, Hollanda Bakanlığı 1998 ], [ 45, Euro Chlor 1997 ], [ 215, Alman Bakanlığı 2011 ].

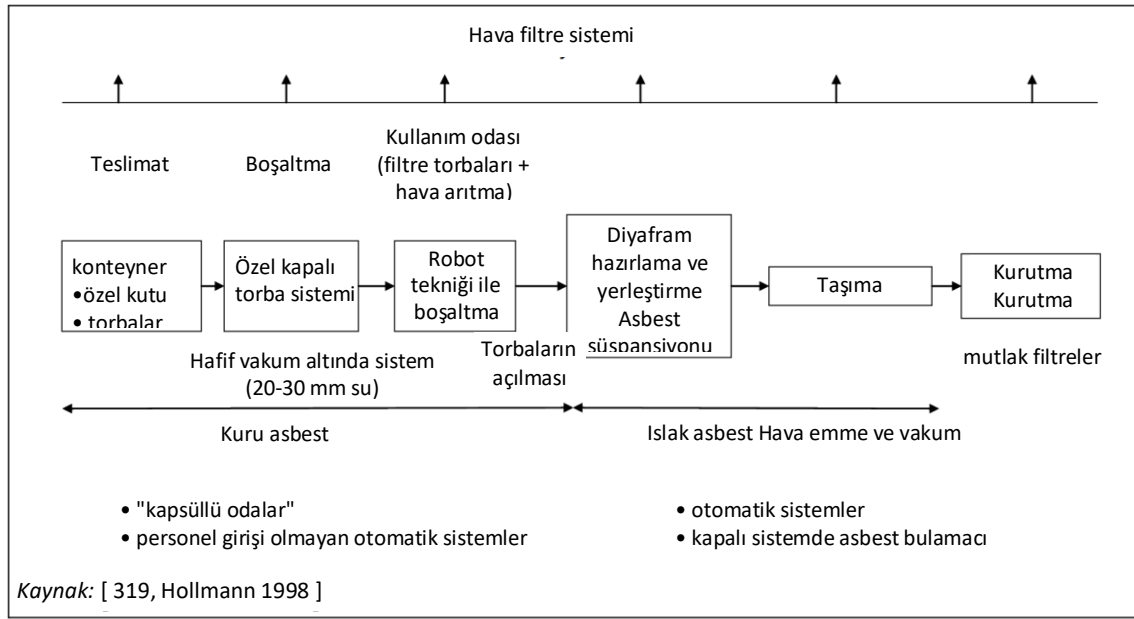
#### Hava emisyonları

Asbest hava emisyonları şu şekilde azaltılabilir [ 17, Hollanda Bakanlığı 1998 ], [ 45, Euro Chlor 1997 ]:

1. asbestle çalışan personel için prosedür ve talimatların yanı sıra ayrıntılı bir eğitim ve denetim programı sağlanması;
2. kuru asbestin taşınması ve kullanılması için şu özelliklere sahip çalışma alanlarının sağlanması:
  - (a) kilitli hazne erişimi ile kapalı ve yalıtılmış;
  - (b) pürüzsüz ve sızdırmaz zemin ve duvarlara sahip;
  - (c) erişim kısıtlamalı;
  - (d) negatif basınçla çalıştırılan;
  - (e) havalandırma havasını arıtmak için mutlak filtrelerle donatılmış (mutlak filtreler CWW MET-Ref'de [ 124, EC 2003 ]'te açıklanmıştır);
  - (f) asbesti emebilecek ve/veya temizlik çalışmalarını önleyebilecek engellerden ve döküntülerden (örneğin ahşap paletler) arındırılmış;
  - (g) personel tarafından kuru asbestin hiç elleçlenmemesini veya minimum düzeyde elleçlenmesini gerektirecek şekilde otomatik sistemlerle donatılmış;
3. aşağıdaki yöntemlerle asbestle uygun şekilde temas:
  - (a) torbaların paletlenmesi için sıkıca sarılan, tabakalı sarılan veya diğer gözeneksiz ambalaj malzemelerinin kullanılması ve taşıma sırasında torbaların üzerinin örtülmesi;
  - (b) torbaları tamamen kesilerek açılması ve minimum bozulmayla (sallama olmadan) dikkatlice boşaltılması;
  - (c) boş torbaların kesilen yerin üzerine katlanması ve kapalı ve etiketli bir kaba yerleştirilmesi;
  - (d) zemindeki veya ekipman üzerindeki görünür kuru asbestin ıslak temizleme veya mutlak filtreli elektrikli süpürgeler kullanarak hızla temizlenmesi;
  - (e) asbest içeren suların etrafa saçılan kısımlarının hızla temizlenmesi;
  - (f) asbestin kuruma ihtimalinin olduğu tüm yerlerin sık sık yıkanması;
4. gerekirse katot kurutma fırınından çıkan atık gazların mutlak bir filtre ile arıtılması;
5. hazırlanan diyaframların depolama sırasında üzerinin örtülmesi;

6. elektroliz sırasında diyaframların bozulmasının aşağıdaki şekilde önlenmesi:
  - (a) yüksek saflıkta tuzlu su kullanarak (Bölüm 4.3.2.3.4);
  - (b) elektrik yükü değişiklikleri, hücre sıvısı derişimi, tuzlu su derişimi veya pH değerindeki değişiklikler, gaz basıncı dalgalanmaları, durdurmalar ve diyaframın çeşitli bölgelerindeki eşit olmayan pH değerleri gibi düzensiz işlemlerden kaçınılması;
7. asbestin yapışmasını ve kurumasını önlemek için ayrı bir odada veya korumalı ve pürüzsüz yüzeyli bir mahfaza içinde su püskürtme yoluyla kullanılmış asbestin katottan uzaklaştırılması;
8. potansiyel emisyon kaynaklarında düzenli izleme.

Örnek olarak, Şekil 8.1'de, Stade'deki (Almanya) Dow tesisinde asbestin nasıl kullanıldığı ve taşındığı gösterilmektedir. Torbaların boşaltılmasından asbest süspansiyonunun hazırlanmasına kadar tüm süreç tam otomatiktir ve hava geçirmez şekilde kapatılmıştır [215, Alman Bakanlığı 2011].



**Şekil 8.1: Stade'deki (Almanya) Dow tesisinde asbestin taşınması ve kullanılması örneği**

#### Su emisyonları

Asbest su emisyonları, çöktürme ve örneğin bir filtre presi kullanılarak filtreleme yoluyla azaltılabilir [ 17, Hollanda Bakanlığı 1998 ].

#### Asbest içeren atıkların arıtılması

Asbest içeren atıklar, ülke mevzuatına bağlı olarak ısıtma işleminden geçirilir, kimyasal işleminden geçirilir ve/veya atık depolama sahasına atılır. Potansiyel arıtma ve bertaraf teknikleri [ 320, EHS 2004 ]'te bulunabilir. Atık Arıtma Endüstrileri ile ilgili referans belgede (WT MET-Ref) , Stade'deki (Almanya) Dow tesisinde uygulanan bir termokimyasal arıtma tekniği açıklanmaktadır [ 268, COM 2006 ]. Bu proses sırasında tehlikeli lif yapısı yok edilir ve ısıtma işlemi 'kum tipi' silikat yapıya dönüştürülür. Bunu başarmak için, kullanılmış asbestin tamamı santrifüj ile susuzlaştırılır ve önemli ölçüde düşürülmüş bir erime noktasına sahip bir karışım oluşturmak için kimyasallar eklenir. Bu karışım daha sonra topaklandırılır ve topaklar 1.300 °C'de gerçekleşen camlaştırma prosesi için bir döner fırına verilir.



Ortaya çıkan cüruf artık asbest lifleri içermez ve atık depolama sahalarında veya yer altı boşluklarını doldurmak için kullanılabilir [ 215, Alman Bakanlığı 2011 ].

### izleme

Asbest lifleri genellikle havada, Dünya Sağlık Örgütü tarafından önerilen yöntemle göre faz kontrast mikroskobu kullanılarak lif sayımı ile ölçülür [ 321, WHO 1997 ].

Suya salınan asbest emisyonları için, 87/217/EEC Direktifi Ek I'de gravimetriye dayalı bir analiz ve numune alma metodolojisi sunulmaktadır [ 79, Direktif 87/217/EEC 1987 ].

### Elde edilen çevresel faydalar

Bu tekniğin çevresel faydaları şunları içerir:

- asbest emisyonlarının azaltılması;
- asbest içeren atık oluşumunun azaltılması.

### Çevresel performans ve işletme verileri

Almanya'da yukarıda bahsedilen tekniklerin uygun bir kombinasyonunu kullanan iki asbestli diyafram hücreli tesis, çalışma alanı havasında  $< 1.000$  lif/m<sup>3</sup> derişim elde etmektedir (Tablo 3.40) [ 215, Alman Bakanlığı 2011 ].

Almanya'daki iki tesis, asbestin kullanıldığı ve taşındığı alanlardan (depolama ve diyafram hazırlama) havalandırma havasının çıkışında,  $< 1$  lif/m<sup>3</sup> ve  $< 100$  lif/m<sup>3</sup> olmak üzere tespit sınırının altında derişimler bildirmiştir (Tablo 3.40) [ 303, GSA 2007 ], [ 304, GSA 2010 ], [ 305, ERGO 2008 ], [ 306, Müller-BBM 2011 ].

Bir filtre presi kullanan Hollanda'daki bir asbestli diyafram hücreli tesiste, asbestin suya kalıntı deşarjı yaklaşık 0,1 g/t yıllık klor kapasitesine karşılık geliyordu (filtre verimliliği ~ %99) [ 17, Hollanda Bakanlığı 1998 ].

Asbest tüketimi ve dolayısıyla asbest içeren atık oluşumu genellikle  $\leq 0,1$  kg/t yıllık klor kapasitesi düzeyine düşürülebilir. 2012 yılında faaliyette olan iki tesisin asbest atığı için bildirilen rakamlar 0,064 ve 0,08 kg/t yıllık klor kapasitesi idi (Bölüm 3.6.5) [ 215, Alman Bakanlığı 2011 ], [ 301, Zachem 2012 ].

### Çapraz ortam etkileri

Asbest işleme tesislerinin kurulumu ve işletilmesi için bir miktar ham madde ve enerji tüketilmektedir. Asbest emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler, daha fazla arıtma ve/veya bertaraf gerektiren asbest içeren atıklar üretir.

### Uygulanabilirlikle ilgili teknik hususlar

Genel olarak, bu tekniklerin uygulanabilirliği konusunda herhangi bir teknik kısıtlama yoktur.

### Ekonomi

Maliyetler, kurulan ekipmanlara bağlı olarak, son derece değişken olabilir. Asbestin boşaltılması, taşınması ve kullanılması için 'kapsüllenmiş' odalar, genellikle otomatik sistemler içerdiğinden pahalı olabilir.

Stade'deki (Almanya) Dow tesisinde, kapsüllenmiş ve tam otomatik bir sistem için 1991 ila 1994 yılları arasında yatırım maliyetleri yaklaşık 18 milyon DEM'di (9,3 milyon EUR, para birimi dönüştürme tarihi Mayıs 1994, EUR/DEM = 1,93364) [ 215, Alman Bakanlığı 2011 ].

### Örnek tesisler

- Stade'de (Almanya) Dow, diyafram hücresi ünitesinin klor kapasitesi 1.030 kt/yıl;
- Rheinberg'de (Almanya) Solvay, diyafram hücresi ünitesinin klor kapasitesi 110 kt/yıl; 2012 yılında tesisin diyaframları asbestsiz diyaframlara dönüştürüldü;

- Bydgoszcz'deki (Polonya) Zachem, klor kapasitesi 72 kt/yıl, tesis 2012'de kapatıldı [ 298, Euro Chlor 2013 ].

**Uygulamanın itici gücü**

Bu tekniğin uygulanması için itici güçler şunları içerir:

- çevre mevzuatı;
- iş sağlığı ve güvenliği mevzuatı.

**Referans literatür**

[ 17, Hollanda Bakanlığı 1998 ], [ 45, Euro Chlor 1997 ], [ 79, Direktif 87/217/EEC 1987 ], [ 124, EC 2003 ], [ 215, Alman Bakanlığı 2011 ], [ 268, COM 2006 ], [ 298, Euro Chlor 2013 ], [ 301, Zachem 2012 ], [ 303, GSA 2007 ], [ 304, GSA 2010 ], [ 305, ERGO 2008 ], [ 306, Müller-BBM 2011 ], [ 319, Hollmann 1998 ], [ 320, EHS 2004 ], [ 321, WHO 1997 ]



## SÖZLÜK

Bu sözlüğün amacı, bu belgede yer alan bilgilerin anlaşılmasını kolaylaştırmaktır. Bu sözlükteki terimlerin tanımları hukuki tanımlar değildir (bazıları Avrupa mevzuatında verilen tanımlarla örtüşse bile). Okuyucunun belge kapsamında ele alınan ilgili sektördeki kullanımları bağlamında bazı temel terimleri anlamasına yardımcı olmak için verilmişlerdir.

Bu sözlük aşağıdaki bölümlere ayrılmıştır:

- I. ISO ülke kodları
- II. Para birimleri
- III. Bu belgede yaygın olarak kullanılan semboller
- IV. Birim ön ekleri
- V. Birimler
- VI. Kimyasal elementler
- VII. Bu belgede sıklıkla kullanılan kimyasal formüller
- VIII. Kısaltmalar ve teknik tanımlar

### I. ISO ülke kodları

| ISO kodu                                                                                                              | Ülke             |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| <b>Üye Devletler (*)</b>                                                                                              |                  |
| BE                                                                                                                    | Belçika          |
| BG                                                                                                                    | Bulgaristan      |
| CZ                                                                                                                    | Çek Cumhuriyeti  |
| DE                                                                                                                    | Almanya          |
| IE                                                                                                                    | İrlanda          |
| EL                                                                                                                    | Yunanistan       |
| ES                                                                                                                    | İspanya          |
| FR                                                                                                                    | Fransa           |
| IT                                                                                                                    | İtalya           |
| LU                                                                                                                    | Lüksemburg       |
| HU                                                                                                                    | Macaristan       |
| NL                                                                                                                    | Hollanda         |
| AT                                                                                                                    | Avusturya        |
| PL                                                                                                                    | Polonya          |
| PT                                                                                                                    | Portekiz         |
| RO                                                                                                                    | Romanya          |
| SI                                                                                                                    | Slovenya         |
| SK                                                                                                                    | Slovakya         |
| FI                                                                                                                    | Finlandiya       |
| SE                                                                                                                    | İsveç            |
| UK                                                                                                                    | Birleşik Krallık |
| <b>Üye olmayan ülkeler</b>                                                                                            |                  |
| CH                                                                                                                    | İsviçre          |
| NO                                                                                                                    | Norveç           |
| US                                                                                                                    | Amerika Birleşik |
| (*) Üyenin protokol sırası<br>Devletler, coğrafi adlarının orijinal dil(ler)indeki alfabetik sıraya göre verilmiştir. |                  |

## II. Para birimleri

| Kod (1)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | Ülke/bölge                      | Para birimi        |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|--------------------|
| <b>Üye Devlet para birimleri</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                 |                    |
| EUR                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Avro bölgesi (2)                | avro               |
| ATS                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Avusturya                       | Avusturya Şilini   |
| BEF                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Belçika                         | Belçika frangı     |
| CZK                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Çek Cumhuriyeti                 | Çek korunası       |
| DEM                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Almanya                         | Alman markı        |
| GBP                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Birleşik Krallık                | sterlin            |
| NLG                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Hollanda                        | Hollandalı guldeni |
| PLN                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Polonya                         | zloti              |
| <b>Diğer para birimleri</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                 |                    |
| JPY                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Japonya                         | yen                |
| NOK                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Norveç                          | Norveç kronu       |
| USD                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Amerika Birleşik Devletleri (3) | ABD doları         |
| <p>(1) ISO 4217 kodları.</p> <p>(2) Avusturya, Belçika, Kıbrıs, Estonya, Finlandiya, Fransa, Almanya, Yunanistan, İrlanda, İtalya, Lüksemburg, Malta, Hollanda, Portekiz, Slovakya, Slovenya ve İspanya'yı içerir. Resmen, tek taraflı olarak veya fiili olarak avro kullanan diğer bölgeler Andorra, Monako, San Marino, Vatikan, Karadağ ve Kosova'dır.</p> <p>(3) Ayrıca Amerikan Samoası, İngiliz Virgin Adaları, Doğu Timor, Ekvador, Guam, Marshall Adaları, Mikronezya, Kuzey Marianas, Palau, Porto Riko, Turks ve Caicos Adaları, Amerika Birleşik Devletleri Küçük Dış Adaları ve ABD Virjin Adaları.</p> |                                 |                    |

## III. Bu belgede yaygın olarak kullanılan semboller

| Sembol    | Anlam                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $A$       | elektrik dönüşümünün verimliliğine (yüksek voltajlı alternatif akımdan düşük voltajlı doğru akıma) ve elektrolizdeki akım verimliliğine bağlı katsayı; $A$ değeri 756 ila 840 kWh/(V · üretilen t Cl <sub>2</sub> ) arasında değişir ve bu, %90-100 toplam elektroliz verimliliğine karşılık gelir; yüzde aralığının alt ucu $A$ aralığının üst ucuna ve yüzde aralığının üst ucu $A$ aralığının alt ucuna karşılık gelir |
| $C$       | kt/yıl cinsinden klor kapasitesi                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| $j$       | A/m <sup>2</sup> olarak ifade edilen elektrik akımı yoğunluğu                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| $K$       | geometriye ve elektrotlar arasındaki mesafeye, elektrotlar arasındaki ayırıcının niteliğine (ürünler arasında teması önlemek için gereklidir), sıvıların sıcaklığına ve derişimine ve dahili ekipman basıncına bağlı olarak V·m <sup>2</sup> /kA cinsinden ifade edilen kompleks faktör                                                                                                                                   |
| $P_{100}$ | 100 kt/yıl klor kapasiteli bir tesis için EUR/t yıllık klor kapasitesi cinsinden yatırım maliyetleri                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| $P_C$     | C klor kapasiteli bir tesis için EUR/t yıllık klor kapasitesi cinsinden yatırım maliyetleri                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| $U_0$     | V cinsinden ifade edilen elektrik potansiyeli; $U_0$ , elektrot potansiyellerindeki farktan ve sıfır akımda aktivasyon aşırı gerilimlerinden oluşur                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| $w$       | kWh/üretilen t Cl <sub>2</sub> cinsinden özgül elektrik tüketimi                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |

#### IV. Birim ön ekleri

| Sembol | Ön ek | Terim     | Sayı              |
|--------|-------|-----------|-------------------|
| T      | tera  | $10^{12}$ | 1.000.000.000.000 |
| G      | giga  | $10^9$    | 1.000.000.000     |
| M      | mega  | $10^6$    | 1.000.000         |
| k      | kilo  | $10^3$    | 1.000             |
| -----  | ----- | 1 birim   | 1                 |
| c      | santi | $10^{-2}$ | 0,01              |
| m      | mili  | $10^{-3}$ | 0,001             |
| $\mu$  | mikro | $10^{-6}$ | 0,000001          |
| n      | nano  | $10^{-9}$ | 0,000000001       |

#### V. Birimler

| Terim  | Anlam                                                                                                                          |
|--------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| A      | amper                                                                                                                          |
| AC kWh | kilovat saat (alternatif akım)                                                                                                 |
| bar    | bar (1,013 bar = 100 kPa)                                                                                                      |
| ° C    | santigrat derece                                                                                                               |
| d      | gün                                                                                                                            |
| DC kWh | kilovat saat (doğru akım)                                                                                                      |
| ECU    | Elektrokimyasal Birim. 1 ECU, 1.000 t klor, 1,128 t sodyum hidroksit (%100) ve 0,028 t hidrojenin ortak üretimine eş değerdir. |
| G      | gram                                                                                                                           |
| s      | saat                                                                                                                           |
| Hz     | hertz (1 Hz = 1 s <sup>-1</sup> )                                                                                              |
| J      | joule                                                                                                                          |
| K      | kelvin (0 ° C = 273,15 K)                                                                                                      |
| kWh    | kilovat saat (1 kWh = 3.600 kJ = 3,6 MJ)                                                                                       |
| l      | litre                                                                                                                          |
| m      | metre                                                                                                                          |
| d      | dakika                                                                                                                         |
| Pa     | Pascal (1 Pa = 1 N/m <sup>2</sup> )                                                                                            |
| ppb    | milyarda parça (1 ppb = 10 <sup>-9</sup> )                                                                                     |
| ppbv   | milyarda parça (hacimce)                                                                                                       |
| ppm    | milyonda parça (1 ppm = 10 <sup>-6</sup> )                                                                                     |
| ppmw   | milyonda parça (ağırlıkça)                                                                                                     |
| ppmv   | milyonda parça (hacimce)                                                                                                       |
| sn     | saniye                                                                                                                         |
| t      | metrik ton (1.000 kg veya 10 <sup>6</sup> g)                                                                                   |
| V      | volt                                                                                                                           |
| hac. % | hacimce yüzde                                                                                                                  |
| ağ. %  | ağırlıkça yüzde                                                                                                                |
| W      | watt (1 W = 1 J/sn)                                                                                                            |
| y      | yıl                                                                                                                            |

## VI. Kimyasal elementler

| Sembol | Ad        | Sembol | Ad         |
|--------|-----------|--------|------------|
| Al     | Alüminyum | Mg     | Magnezyum  |
| Ba     | Baryum    | Mo     | Molibden   |
| Br     | Brom      | N      | Azot       |
| C      | Karbon    | Na     | Sodyum     |
| Ca     | Kalsiyum  | Ni     | Nikel      |
| Cd     | Kadmiyum  | O      | Oksijen    |
| Cl     | Klor      | Pb     | Kurşun     |
| Co     | Kobalt    | Ru     | Rutenyum   |
| Cr     | Krom      | S      | Kükürt     |
| Cu     | Bakır     | Si     | Silikon    |
| F      | Flor      | Sn     | Kalay      |
| Fe     | Demir     | Sr     | Stronsiyum |
| H      | Hidrojen  | Ti     | Titanyum   |
| Hg     | Cıva      | V      | Vanadyum   |
| I      | İyot      | W      | Tungsten   |
| Ir     | İridyum   | Zn     | Çinko      |
| K      | Potasyum  | Zr     | Zirkonyum  |

## VII. Bu belgede yaygın olarak kullanılan kimyasal formüller

| Madde                                                        |                                      |
|--------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| BaCO <sub>3</sub>                                            | Baryum karbonat                      |
| BaCl <sub>2</sub>                                            | Baryum klorür                        |
| BaSO <sub>4</sub>                                            | Baryum sülfat                        |
| Br-                                                          | Bromür                               |
| Br <sub>2</sub>                                              | Brom                                 |
| BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                                | Bromat                               |
| CHCl <sub>3</sub>                                            | Triklorometan (Kloroform)            |
| CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                              | Diklorometan (Metilen klorür)        |
| CCl <sub>4</sub>                                             | Karbon tetraklorür                   |
| C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>                               | Tetrakloroetilen                     |
| CO <sub>2</sub>                                              | Karbondioksit                        |
| CaCl <sub>2</sub>                                            | Kalsiyum klorür                      |
| CaSO <sub>4</sub>                                            | Kalsiyum sülfat                      |
| Cl-                                                          | Klorür                               |
| Cl <sub>2</sub>                                              | Klor                                 |
| ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>                                | Klorit                               |
| ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                                | Klorat                               |
| e-                                                           | Elektron                             |
| FeCl <sub>3</sub>                                            | Demir klorür                         |
| H <sub>2</sub>                                               | Hidrojen                             |
| HCl                                                          | Hidroklorik asit                     |
| HClO                                                         | Hipoklorik asit                      |
| H <sub>2</sub> O                                             | Su                                   |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                                | Hidrojen peroksit                    |
| H <sub>3</sub> NSO <sub>3</sub>                              | Sülfamik asit                        |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                               | Sülfürik asit                        |
| HgCl <sub>2</sub>                                            | Cıva(II) klorür, cıva klorür         |
| Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                              | Cıva(I) klorür, cıva klorür, kalomel |
| KCl                                                          | Potasyum klorür                      |
| KOH                                                          | Potasyum hidroksit, kostik potas     |
| N <sub>2</sub>                                               | Azot                                 |
| NCl <sub>3</sub>                                             | Azot triklörür                       |
| NH <sub>3</sub>                                              | Amonyak                              |
| NaCl                                                         | Sodyum klorür                        |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                              | Sodyum karbonat                      |
| Na <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] · 10 H <sub>2</sub> O | Sodyum demir siyanür dekahidrat      |
| NaHCO <sub>3</sub>                                           | Sodyum hidrojen karbonat             |
| NaHSO <sub>3</sub>                                           | Sodyum hidrojen sülfat               |
| Na-Hg <sub>x</sub>                                           | Sodyum amalgamı                      |
| NaOCl                                                        | Sodyum hipoklorit                    |
| NaOH                                                         | Sodyum hidroksit, kostik soda        |
| NaS                                                          | Sodyum sülfat                        |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>                              | Sodyum sülfat                        |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                              | Sodyum sülfat                        |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10 H <sub>2</sub> O        | Sodyum sülfat dekahidrat             |
| Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                | Sodyum tiyosülfat                    |
| Na <sub>2</sub> S <sub>4</sub> O <sub>6</sub>                | Sodyum tetratiyonat                  |
| O <sub>2</sub>                                               | Oksijen                              |
| OBr-                                                         | Hipobromit                           |
| OCl-                                                         | Hipoklorit                           |
| SO <sub>2</sub>                                              | Kükürt dioksit                       |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                                | Sülfat                               |
| SiO <sub>2</sub>                                             | Silikon dioksit                      |



## VIII. Kısaltmalar ve tanımlar

| Kısaltmalar           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>AC</b>             | Alternatif akım.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| <b>Anot</b>           | Elektrik akımının kutuplu bir elektrikli cihaza aktığı elektrot. Kutupluluk pozitif veya negatif olabilir. Elektrolitik hücrelerde, pozitif yüklü anotta oksitlenme meydana gelir.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| <b>AOX</b>            | Yüzeyle tutunabilen organik olarak bağlı halojenler                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| <b>Asbest</b>         | İstenen fiziksel özellikleri için ticari olarak kullanılan altı adet doğal olarak oluşan silikat minerali seti. Krizotil (beyaz asbest olarak da adlandırılır), diyafram hücreli tesislerde kullanılan tek asbest formudur.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| <b>MET</b>            | Mevcut En İyi Teknik. Faaliyetlerin geliştirilmesinde ve bu faaliyetlerin, prensipte, emisyonların ve bir bütün olarak çevre üzerindeki etkilerin önlenmesi veya önlenmesinin mümkün olmadığı durumlarda genel anlamda azaltılması amacıyla tasarlanmış olan emisyon sınır değerlerine temel oluşturacak özel tekniklerin pratik uygunluğunu gösteren kullanım yöntemlerinde en etkili ve ileri aşama (Endüstriyel Emisyonlar Direktifi).                                                                                                                                                                                                     |
| <b>MET-İES</b>        | MET ile ilişkili emisyon seviyesi.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| <b>Ağartıcı</b>       | Genellikle oksidasyon yoluyla renkleri solduran veya beyazlatan bir madde içeren çözelti. Bu belgede ağartıcı, sulu bir sodyum hipoklorit çözeltisini ifade eder.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| <b>BOİ</b>            | Biyokimyasal oksijen ihtiyacı.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| <b>MET-Ref</b>        | MET referans belgesi.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| <b>Tuzlu su</b>       | Sodyum klorür veya potasyum klorür ile doymuş veya neredeyse doymuş çözelti.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| <b>Yan ürün</b>       | Birincil amacı o ürünün üretimi olmayan bir üretim prosesinden çıkan ve şu koşulları karşılayan bir madde veya nesne: (a) Madde veya nesnenin ek kullanımı kesindir; (b) madde veya nesne, normal endüstriyel uygulama dışında herhangi bir ek işleme gerekmeden doğrudan kullanılabilir; (c) madde veya nesne, bir üretim prosesinin ayrılmaz bir parçası olarak üretilir; ve (d) ek kullanımı yasaldır, yani madde veya nesne, belirli kullanım için ilgili tüm ürün, çevre ve sağlık koruma gerekliliklerini karşılar ve genel olarak çevre veya insan sağlığı üzerinde olumsuz etkilere yol açmaz (Atıklarla ilgili Direktif 2008/98/EC). |
| <b>Katot</b>          | Kutuplu bir elektrikli cihazdan elektrik akımının aktığı elektrot. Kutupluluk pozitif veya negatif olabilir. Elektrolitik hücrelerde, negatif yüklü katotta indirgeme meydana gelir.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| <b>Kostik</b>         | Sodyum hidroksit (NaOH) veya potasyum hidroksit (KOH).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| <b>Kostik potas</b>   | Potasyum hidroksit (KOH).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| <b>Kostik soda</b>    | Sodyum hidroksit (NaOH).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| <b>Kostik çözelti</b> | Güçlü bir baz içeren çözelti. Bu belgede, kostik çözelti, sodyum hidroksit veya potasyum hidroksit çözeltilerini ifade eder.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| <b>CEFIC</b>          | Avrupa Kimya Endüstrisi Konseyi (Fransızca adı Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique). CEFIC, Avrupa kimya endüstrisinin ana birliğidir.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| <b>CEN</b>            | Avrupa Standardizasyon Komitesi (Fransızca adı Comité Européen de Normalisation).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| <b>Krizotil</b>       | Beyaz asbest, asbestin en sık karşılaşılan şeklidir. Kimyasal formülü $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ 'dir.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| <b>BDT</b>            | Bağımsız Devletler Topluluğu.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| <b>CN</b>             | Klorlu naftalin.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| <b>KOİ</b>            | Kimyasal oksijen ihtiyacı.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| <b>Orantılama</b>     | Her biri aynı elementi içeren ancak farklı oksidasyon numarasına sahip iki reaktanın, iki reaktantın oksidasyon numarası arasında bir numaraya sahip bir ürün oluşturduğu redoks reaksiyonudur.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |

| Kısaltmalar              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|--------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Ortak ürün</b>        | Aynı ünite prosesinden veya ürün sisteminden gelen iki veya daha fazla üründen herhangi biri (ISO 14044: Çevre yönetimi - Yaşam döngüsü değerlendirmesi - Gereklilikler ve kılavuz ilkeler). Klor-alkali endüstrisinde klor, kostik ve hidrojen tuzlu su elektrolizinin ortak ürünleridir.                                                        |
| <b>DC</b>                | Doğru akım.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| <b>Denge farkı</b>       | Bir cıva hücreli klor-alkali tesisinin cıva çıktıları ve girdileri arasındaki aritmetik fark. Çıktılar, havaya, suya ve ürünler aracılığıyla salınan cıva emisyonlarının yanı sıra atıkla birlikte bertaraf edilen cıvayı içerir.                                                                                                                 |
| <b>Yaygın emisyonlar</b> | Belirli emisyon noktaları (bacalar vb.) yoluyla oluşmayan emisyonlar.                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| <b>Orantısızlaştırma</b> | Bir türün iki farklı ürün oluşturacak şekilde aynı anda indirgendığı ve oksitlendiği redoks reaksiyonu.                                                                                                                                                                                                                                           |
| <b>DPD</b>               | <i>N,N</i> -dietil-1,4-fenilendiamin.                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| <b>EDC</b>               | Etilen diklorür.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| <b>EFTA</b>              | Avrupa Serbest Ticaret Birliği. 1995'ten 2014'e kadar üye ülkeler İzlanda, Lihtenştayn, Norveç, İsviçre olmuştur.                                                                                                                                                                                                                                 |
| <b>Elektrot</b>          | Bir elektrik devresinin metalik olmayan bir parçası ile temas kurmak için kullanılan elektrik iletkeni.                                                                                                                                                                                                                                           |
| <b>Elektrolizör</b>      | Elektrolizin gerçekleştirildiği cihaz. Bir elektrolizör, paralel veya seri olarak düzenlenmiş birkaç elektrolitik hücreden oluşur.                                                                                                                                                                                                                |
| <b>Elektroliz</b>        | İyonik bir maddeden bir doğru elektrik akımının geçişi ve sonucunda elektrotlarda kimyasal reaksiyonlar olması. İyonik madde erimiş ya da uygun bir çözücü içinde çözülmüştür.                                                                                                                                                                    |
| <b>Emisyon</b>           | Tesisteki münferit veya dağınık kaynaklardan havaya, suya veya toprağa doğrudan veya dolaylı olarak salınan madde, titreşim, ısı veya gürültü (Endüstriyel Emisyonlar Direktifi).                                                                                                                                                                 |
| <b>EMECAP</b>            | Avrupa'daki Klor-Alkali Tesislerinin Cıva Emisyonları. Avrupa Birliği tarafından finanse edilen bir proje.                                                                                                                                                                                                                                        |
| <b>ÇYS</b>               | Çevre Yönetim Sistemi.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| <b>EN</b>                | CEN tarafından kabul edilen Avrupa Standardı.                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| <b>EOX</b>               | Ekstrakte edilebilir organik olarak bağlı halojenler.                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| <b>AB</b>                | Avrupa Birliği.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| <b>AB-15</b>             | 1 Mayıs 2004 tarihinden önce Avrupa Birliği Üye Devletleri.                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| <b>AB-27</b>             | 1 Ocak 2007'den itibaren Avrupa Birliği Üye Devletleri.                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| <b>Euro Chlor</b>        | Klor-alkali endüstrisini temsil eden Avrupalı birlik.                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| <b>Ekserji</b>           | Termodinamikte, bir sistemin ekserjisi, sistemi bir ısı rezervuarı ile dengeye getiren bir proses sırasında mümkün olan maksimum faydalı iştir.                                                                                                                                                                                                   |
| <b>Serbest klor</b>      | Çözünmüş element halindeki klor, hipoklorit, hipokloröz asit, çözünmüş element halindeki brom, hipobromit ve hipobromik asit dahil olmak üzere klor-alkali tesislerinin atık suyunda bulunan oksitleyici türler grubu.                                                                                                                            |
| <b>Kaçak emisyonlar</b>  | Sızıntılardan kaynaklanan emisyonlar (örneğin gevşemiş veya aşınmış ekipman nedeniyle). Kaçak emisyonlar, yaygın emisyonların bir alt türüdür.                                                                                                                                                                                                    |
| <b>GWP</b>               | Küresel Isınma Potansiyeli.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| <b>HCFC</b>              | Hidrokloroflorokarbon.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| <b>Ağır metaller</b>     | Yoğunluğu 4,5 kg/l'den fazla olan metaller (1979 tarihli Uzun Menzilli Sınır Ötesi Hava Kirliliği Sözleşmesi Ağır Metallerle İlişkin 1998 Aarhus Protokolü).                                                                                                                                                                                      |
| <b>HFC</b>               | Hidroflorokarbon.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| <b>Tesis</b>             | Endüstriyel Emisyonlar Direktifi Ek I'de veya Ek VII Bölüm 1'de listelenen bir veya daha fazla faaliyetin ve aynı sahada bu Eklerde listelenen faaliyetlerle teknik bağlantısı olan ve emisyonlar ve kirlilik üzerinde etkisi olabilecek diğer doğrudan ilişkili faaliyetlerin yürütüldüğü sabit teknik birim (Endüstriyel Emisyonlar Direktifi). |
| <b>IPPC</b>              | Entegre Kirlilik Önleme ve Kontrol.                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| <b>ISO</b>               | Uluslararası Standardizasyon Örgütü veya bu kuruluş tarafından kabul edilen standart.                                                                                                                                                                                                                                                             |

| Kısaltmalar              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
|--------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Joule ısıtma</b>      | Bir iletken den elektrik akımının geçmesiyle ısının açığa çıktığı proses. Bu proses ayrıca ohmik ısıtma veya dirençli ısıtma olarak da bilinir.                                                                                                                                                                                                     |
| <b>ODK</b>               | Oksijenle Depolarize Edilmiş Katot.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| <b>ODP</b>               | Ozon Tabakasını İnceltme Potansiyeli.                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| <b>OSPAR</b>             | Kuzeydoğu Atlantik'in deniz çevresinin korunması sözleşmesi. Sözleşmenin Tarafları, Avrupa Birliği ile birlikte Belçika, Danimarka, Finlandiya, Fransa, Almanya, İzlanda, İrlanda, Lüksemburg, Hollanda, Norveç, Portekiz, İspanya, İsveç, İsviçre ve Birleşik Krallık hükümetleridir.                                                              |
| <b>Aşırı gerilim</b>     | Bir yarı reaksiyonun termodinamik olarak belirlenen indirgeme potansiyeli ile redoks olayının deneysel olarak gözlemlendiği potansiyel arasındaki voltaj farkı. Bir elektrolitik hücrede aşırı gerilim, bir reaksiyonu başlatmak için termodinamik olarak beklenenden daha fazla enerji tüketimine yol açar.                                        |
| <b>PAH</b>               | Polisiklik Aromatik Hidrokarbon.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| <b>PARCOM</b>            | Kuzeydoğu Atlantik'in karadaki kaynakların sebep olduğu kirlilikten korunmasına ilişkin Paris Sözleşmesi Komisyonu. Bu sözleşme ve Oslo Sözleşmesi, 1992'de birleştirildi, güncellendi ve genişletildi ve böylelikle Kuzeydoğu Atlantik'in deniz çevresinin korunmasına ilişkin OSPAR Sözleşmesi oluşturuldu.                                       |
| <b>PCB</b>               | Poliklorlu bifenil.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| <b>PCDD</b>              | Poliklorlu dibenzo- <i>p</i> -dioksin.                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| <b>PCDF</b>              | Poliklorlu dibenzofuran.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| <b>PCN</b>               | Poliklorlu naftalin.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| <b>Fabrika</b>           | Tesis.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| <b>PMA</b>               | Polimer Modifiye Asbest.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| <b>Kirlilik</b>          | İnsan faaliyeti sonucunda, insan sağlığına veya çevreye zararlı olabilecek, mal kaybına yol açabilecek veya çevrenin imkanlarına ve diğer meşru kullanımına zarar verebilecek veya engel olabilecek maddelerin, titreşimlerin, ısının veya gürültünün havaya, suya veya toprağa doğrudan veya dolaylı verilmesi (Endüstriyel Emisyonlar Direktifi). |
| <b>Potas</b>             | Suda çözünür formda potasyum içeren tuzlar. Bu belgede potas, potasyum klorürü (KCl) ifade eder.                                                                                                                                                                                                                                                    |
| <b>PTFE</b>              | Politetrafloretilen.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| <b>PVC</b>               | Polivinil klorür.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| <b>Saha</b>              | Bir tesisin coğrafi konumu. Belirli bir saha diğer işletmeciler ve/veya tesisler tarafından kullanılabilir.                                                                                                                                                                                                                                         |
| <b>Saha iyileştirme</b>  | Bir endüstriyel sahadan çıkan toprak, yer altı suyu, tortu veya yüzey suyu gibi kontamine olmuş çevresel ortamların sınırlandırılması ve/veya kontaminasyonunun giderilmesi. Sahanın alanı çitlerle çevrili alandan daha büyük olabilir.                                                                                                            |
| <b>Standart koşullar</b> | Bir malzemenin özelliklerini hesaplamak için kullanılan referans noktası. Bu belgede, standart koşullar 273,15 K sıcaklık ve 1 bar basıncı ifade eder.                                                                                                                                                                                              |
| <b>Silvinit</b>          | Silvit (KCl veya potasyum klorür) ve halitin (NaCl veya sodyum klorür) mekanik bir karışımından oluşan mineral.                                                                                                                                                                                                                                     |
| <b>Teknik</b>            | Hem kullanılan teknolojinin hem de bir tesisin tasarlanma, inşa edilme, bakımının yapılma, işletilme ve hizmetten çıkarılma şeklinin bütünü (Endüstriyel Emisyonlar Direktifi).                                                                                                                                                                     |
| <b>TEQ</b>               | Toksik Eş Değer. TEQ, PCDD'ler, PCDF'ler ve PCB'lerin derişimlerinin ve bunların Toksik Eş Değer faktörlerinin çarpımının toplamından elde edilen tek bir rakamdır.                                                                                                                                                                                 |
| <b>TOK</b>               | Toplam Organik Karbon.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| <b>TÇG</b>               | Teknik Çalışma Grubu.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| <b>UNEP</b>              | Birleşmiş Milletler Çevre Programı.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| <b>VCM</b>               | Vinilklorür monomeri.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |

## REFERANSLAR

- [1] Ullmann's, 'Chlorine', *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7th edition, electronic release, 2006.
- [2] Le Chlore, *Le Chlore*, 5ème édition (Chlorine, 5th edition), 2002.
- [3] Euro Chlor, *Comments and information provided to working document three during the first review of the chlor-alkali BREF*, 2011.
- [4] WCC, *World chlorine production capacities (January 2012)*, 2012.
- [5] CMAI, *2011 World Chlor-Alkali Analysis*, Chemical Market Associates, Inc., 2010.
- [6] Euro Chlor, *Data on European Chlor-Alkali Industry*, 2011.
- [7] Euro Chlor, *The European Chlor-Alkali industry: an electricity intensive sector exposed to carbon leakage*, 2010.
- [8] Euro Chlor, *Chlorine Industry Review 2010-2011*, 2011.
- [9] Euro Chlor, *Chlorine Industry Review 2012-2013*, 2013.
- [10] Kirk-Othmer, 'Chlorine', *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2002.
- [11] UNEP, *Estimate of Global Mercury Cell Chlorine Capacity*, 2012.
- [12] Ullmann's, 'Potassium Compounds', *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7th edition, electronic release, 2000.
- [13] Euro Chlor, *Questions and Answers on the Chlor-Alkali Sector and the EU Emission Trading Scheme (ETS)*, 2010.
- [14] Eurostat, *Statistics Database*, 2012.
- [15] AMAP/UNEP, *Technical Background Report to the Global Atmospheric Mercury Assessment*, 2013.
- [16] Agência Portuguesa do Ambiente, *Portuguese contribution to the review of the chlor-alkali BREF - Hydrogen production, storage and handling*, 2010.
- [17] Dutch Ministry, *Dutch Notes on BAT for the Chlor-Alkali Industry*, Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment, The Netherlands, 1998.
- [18] BASF, *Photo of a mercury cell room*, 2010.
- [19] Bommaraju et al., *Brine Electrolysis*, 2007.
- [20] Occidental Chemical Corporation, *Photo of a chlor-alkali cell room with MDC-55 diaphragm cells*, 2007.
- [21] Kirk-Othmer, 'Metal Anodes', *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 1995.
- [22] Uhde, *Chlor-alkali electrolysis plants - Superior membrane process*, 2009.
- [23] BASF, *Information regarding membrane cells*, 2010.
- [24] Asahi Kasei, *Information regarding membrane cells*, 2008.
- [25] Vinnolit, *Photo of a bipolar membrane cell room in Gendorf/Germany*, 2011.
- [26] Euro Chlor, *The membrane cell process*, 2010.
- [27] ANE, *NaCl manufacturing from potash mining tailings*, 2010.
- [28] EIPPCB, *Compilation of liquid caustic specifications from various suppliers*, 2011.
- [29] Asahi Glass, *Photos and flow diagram of secondary brine purification for the membrane cell technique*, 1998.
- [30] Euro Chlor, *Use of hydrogen co-produced*, 2010.
- [31] Euro Chlor, *Application of non-asbestos diaphragm material*, 2010.

- [32] Solvay, *Photo of a monopolar membrane cell room in Tavaux/France*, 2010.
- [33] Euro Chlor, *Chlor-alkali BREF update - Liquid effluents recycling*, 2011.
- [34] Solvay, *Information provided during site visits to Solvin chlor-alkali sites in Lillo/Antwerp and Jemeppe (Belgium) on 15-16 December 2010*, 2010.
- [35] Euro Chlor, *Maximum Levels of Nitrogen Trichloride in Liquid Chlorine*, 2012.
- [36] Euro Chlor, *Chlor-alkali BREF update - Use of carbon tetrachloride*, 2010.
- [37] Euro Chlor, *Chlor-alkali BREF update - 'Once-through' brine plants*, 2010.
- [38] O'Brien and White, 'Process Engineering Aspects of Chlorine Cooling and Drying', *Modern Chlor- Alkali Technology*, Vol. 6, 1995, pp. 70-81.
- [39] HMSO, *Chief Inspector's Guidance to Inspectors - Processes for the Manufacture of, or Which Use or Release Halogens, Mixed Halogen Compounds or Oxohalocompounds*, Her Majesty's Inspectorate of Pollution, 1993.
- [40] Euro Chlor, *Pressure Storage of Liquid Chlorine*, 2002.
- [41] Euro Chlor, *Low Pressure Storage of Liquid Chlorine*, 2002.
- [42] Euro Chlor, *Euro Chlor position paper on KCl electrolysis*, 2010.
- [43] Spolchemie, *Czech contribution to the first review of the chlor-alkali BREF - Potash resources, potassium rock salts and typical composition of potassium chloride*, 2010.
- [44] OxyChem, *Caustic Soda Handbook*, 1992.
- [45] Euro Chlor, *Recommendations for a Best Available Techniques Reference Support Document - Chlorine Production by the Electrolysis of Brine*, 1997.
- [46] Ullmann's, 'Sodium Hydroxide', *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7th edition, electronic release, 2006.
- [47] De Dietrich, *Sulfuric acid concentration*, 2011.
- [48] ICIS Chemical Business, 'Chlor-alkali market stable', *ICIS Chemical Business*, Vol. 3-9 January, 2011, p. 22.
- [49] Euro Chlor, *Chlor-alkali BREF update - New and emerging technologies*, 2010.
- [50] Asahi Glass, *Recent Progress of Flemion Membrane*, 1999.
- [51] Bulan, 'CO<sub>2</sub> Reduction during the Production of Basic Chemicals', *klimazwei - Research for Climate Protection and Protection from Climate Impacts*, 2007, Berlin.
- [52] Moussallem et al., 'Chlor-alkali electrolysis with oxygen depolarized cathodes: history, present status and future prospects', *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 38, No 9, 2008, pp. 1177-1194.
- [53] Bulan et al., 'CO<sub>2</sub>-Reduktion bei der Herstellung chemischer Grundstoffe – Einsatz von Sauerstoffverzehrkatoden bei der Chlorherstellung (CO<sub>2</sub> reduction during the production of basic chemicals - Use of oxygen-depolarised cathodes for the production of chlorine)', *Klimaschutz und Anpassung an die Klimafolgen - Strategien, Maßnahmen und Anwendungsbeispiele*, 2009, pp. 61-68.
- [54] Euro Chlor, *Chlor-alkali BREF update - Chlorine drying*, 2010.
- [55] Euro Chlor, *Mercury emissions per site (2005-2013)*, 2014.
- [56] Euro Chlor, *The Chlorine Reference Manual*, 2008.
- [57] CAK TWG, *Analysis of questionnaires provided by chlor-alkali plants in the EU-27 and EFTA countries in 2010 and 2012 during the first review of the BREF*, 2012.
- [58] Euro Chlor, *Energy consumption data of chlor-alkali plants in the EU-27 and EFTA countries*, 2010.
- [59] Euro Chlor, *Chlor-alkali BREF update - Treatment of solid mercury containing materials*, 2010.
- [60] SRI Consulting, *Chemical Economics Handbook - Chlorine/Sodium Hydroxide*, SRI Consulting, 2008.

- [61] DG CLIMA, *Report of undertakings on consumption and emissions of controlled substances as process agents under regulation EC/1005/2009*, 2012.
- [62] UNECE, *Guidelines for the control of emissions from the inorganic chemical industry*, 1985.
- [63] Euro Chlor, *Euro Chlor position on energy consumption in chlor-alkali production*, 2011.
- [64] IEA, *Energy Technology Transitions for Industry - Strategies for the Next Industrial Revolution*, 2009.
- [65] Millet, 'Cellules d'électrolyse chlore-soude (Chlor-alkali electrolysis cells)', *Techniques de l'Ingénieur*, 2008.
- [66] Ullmann's, 'Sodium chloride', *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7th edition, electronic release, 2010.
- [67] Euro Chlor, *Determination of chlorine in workplace air*, 2010.
- [68] AkzoNobel, *Memorandum: Verzoek wijziging vergunning ivm onvoorziene emissie chloordioxide MEB Delfzijl (Note on the request for modification of the integrated environmental permit of the chlor-alkali plant in Delfzijl due to unforeseen emissions of chlorine dioxide)*, 2007.
- [69] Regierungspräsidium Dessau, *Permit for the chlor-alkali plant in Bitterfeld*, 1999.
- [70] COM, *Reference Document on the General Principles of Monitoring (MON REF)*, 2003.
- [71] UK Environment Agency, *UK contribution to the review of the chlor-alkali BREF - Solution mined brine use and treatment*, 2009.
- [72] Nishio, 'Effect of brine impurities on cell voltage', *8th International Chlorine Technology Conference and Exhibition*, 2011, Budapest (Hungary).
- [73] Debelle, 'Euro Chlor 10 years sustainability programme results', *8th International Chlorine Technology Conference and Exhibition*, 2011, Budapest (Hungary).
- [74] Directive 2008/105/EC, 'Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC and amending Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council', *Official Journal of the European Union*, Vol. L 348, 24.12.2008, 2008, pp. 84-97.
- [75] COM, *BREF on Chlor-Alkali Manufacturing Industry (CAK)*, 2001.
- [76] Regulation EC/1272/2008, 'Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006', *Official Journal of the European Union*, Vol. L 353, 31.12.2008, 2008, pp. 1-1355.
- [77] Directive 2010/75/EU, 'Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council of 24 November 2010 on industrial emissions (integrated pollution prevention and control)', *Official Journal of the European Union*, Vol. L 334, 17.12.2010, 2010, pp. 17-119.
- [78] Regulation EC/1005/2009, 'Regulation EC/1005/2009 of the European Parliament and of the Council of 16 September 2009 on substances that deplete the ozone layer', *Official Journal of the European Union*, Vol. L 286, 31.10.2009, 2009, pp. 1-30.
- [79] Directive 87/217/EEC, 'Directive 87/217/EEC of the Council of 19 March 1987 on the prevention and reduction of environmental pollution by asbestos', *Official Journal of the European Communities*, Vol. L 85, 28.03.1987, 1987, pp. 40-45.
- [80] Engel, 'Managing safety issues in the chlor-alkali industry', *8th International Chlorine Technology Conference and Exhibition*, 2011, Budapest (Hungary).
- [81] eMARS, *Electronic Major Accident Reporting System*, 2011.
- [82] Euro Chlor, *Annual report to the European Commission on mercury stored in mercury cell chlor-alkali plants in the EU-27 countries on 31 December 2012*, 2013.
- [83] Euro Chlor, *Mercury electrolysis technology - Hg emissions reported to production capacity*, 2010.



- [84] Euro Chlor, *Mercury emissions from Western European chlor-alkali plants for the period 1977-1998 as reported to OSPAR*, 2000.
- [85] Euro Chlor, *Mercury emissions from Western European chlor-alkali plants for the year 2009 as reported to OSPAR*, 2011.
- [86] Euro Chlor, *Guidelines for making a mercury balance in a chlorine plant*, 2010.
- [87] Euro Chlor, *Guideline for the minimisation of mercury emissions and wastes from mercury chlor- alkali plants*, 2006.
- [88] Directive 2009/161/EU, 'Commission Directive 2009/161/EU of 17 December 2009 establishing a third list of indicative occupational exposure limit values in implementation of Council Directive 98/24/EC and amending Commission Directive 2000/39/EC', *Official Journal of the European Union*, Vol. L 338, 19.12.2009, 2009, pp. 87-89.
- [89] Euro Chlor, *Code of Practice - Mercury housekeeping*, 2004.
- [90] PARCOM Decision 90/3, *PARCOM Decision 90/3 of 14 June 1990 on reducing atmospheric emissions from existing chlor-alkali plants*, 1990.
- [91] Euro Chlor, *Mercury electrolysis technology - Waste water treatment*, 2011.
- [92] Gluszc et al., *Biological mercury removal (BIOMER) as best available technology for treatment of mercury contaminated wastewater*, 2007.
- [93] Euro Chlor, *Potassium hydroxide and potassium carbonate applications in Europe in 2009*, 2011.
- [94] Euro Chlor, *Guideline for decommissioning of mercury chlor-alkali plants*, 2009.
- [95] EEB, *The European chlor-alkali industry - Is national implementation of the IPPC Directive contributing to a mercury-free industry? - Results of an environmental NGO study*, 2008.
- [96] Euro Chlor, *Mercury electrolysis technology - Difference to balance*, 2010.
- [97] Concorde, *Status report: Mercury cell chlor-alkali plants in Europe*, 2006.
- [98] Southworth et al., 'Fugitive mercury emissions from a chlor-alkali factory: sources and fluxes to the atmosphere', *Atmospheric Environment*, Vol. 38, 2004, pp. 597-611.
- [99] Kinsey et al., 'Characterization of fugitive mercury emissions from the cell building of a US chlor- alkali plant', *Atmospheric Environment*, Vol. 38, 2004, pp. 623-631.
- [100] Grönlund et al., 'Elemental mercury emissions from chlor-alkali plants measured by LIDAR techniques', *Atmospheric Environment*, Vol. 39, 2005, pp. 7474-7480.
- [101] US EPA, 'National emission standards for hazardous air pollutants: Mercury emissions from mercury cell chlor-alkali plants - Proposed rule', *Federal Register*, Vol. 73, No 113, 2008, pp. 33258-33282.
- [102] EMECAP, *European Mercury Emissions from Chlor-Alkali Plants (EMECAP) - Final project report*, 2004.
- [103] US EPA, 'National emission standards for hazardous air pollutants: Mercury emissions from mercury cell chlor-alkali plants - Proposed rule', *Federal Register*, Vol. 76, No 49, 2011, pp. 13852-13878.
- [104] US EPA, *Summary of 2005 cell room mercury emissions data for Occidental chemical company mercury cell chlor-alkali plants: Delaware City, Delaware and Muscle Shoals, Alabama*, 2008.
- [105] US EPA, *Summary of cell room mercury emissions data for Olin mercury cell chlor-alkali plant: Charleston, Tennessee*, 2007.
- [106] Landis et al., 'Divalent inorganic reactive gaseous mercury emissions from a mercury cell chlor-alkali plant and its impact on near-field atmospheric dry deposition', *Atmospheric Environment*, Vol. 38, 2004, pp. 613-622.
- [107] Euro Chlor, *Chlorine Industry Review 2004-2005*, 2006.
- [108] UNEP, *Minamata Convention on Mercury*, 2013.
- [109] European Commission, *BREF on Industrial Cooling Systems (ICS)*, European Commission, 2001.

- [110] Euro Chlor, *Chlor-alkali BREF update - Use of waste water streams containing free chlorine in other production units*, 2013.
- [111] Dow, *Information provided during the site visit to the Dow chlor-alkali plant in Stade (Germany) on 29 November 2012*, 2012.
- [112] Euro Chlor, *Answer to a request for additional information concerning energy consumption*, 2012.
- [113] Moussallem et al., 'Möglichkeiten zur Energierückgewinnung bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse (Possibilities of energy recovery for chlor-alkali electrolysis)', *Chemie Ingenieur Technik*, Vol. 81, No 4, 2009, pp. 489-493.
- [114] Delfrate and Schmitt, 'Integration of fuel cells systems into chlor alkali plants: The chlorine industry perspective', *18th World Hydrogen Energy Conference*, 2010, Essen (Germany).
- [115] Jörisen et al., 'Chlorherstellung mit Sauerstoffverzehrkathoden (Chlorine production with oxygen- depolarised cathodes)', *Chemie in unserer Zeit*, Vol. 45, 2011, pp. 172-183.
- [116] Euro Chlor, *Chlor-alkali BREF update - Techniques to reduce mercury emissions and to reduce the generation of waste contaminated with mercury*, 2013.
- [117] Euro Chlor and Spolchemie, *Answer to a request for additional information concerning chlorine and hydrogen cooling*, 2012.
- [118] Solvay, *Information provided during the site visit to the Solvay chlor-alkali plant in Rheinberg (Germany) on 30 June 2011*, 2011.
- [119] Euro Chlor, *The European chlor-alkali industry - On the move towards sustainable development*, 2002.
- [120] Euro Chlor, *Euro Chlor's contribution to the European Commission's consultation document on the development of an EU Mercury Strategy*, 2005.
- [121] MicroBio, *Information for the review of the chlor-alkali BREF*, 2012.
- [122] Bayer, *Oxygen-depolarised cathodes*, 2012.
- [123] Gaucher and Dolladille, 'Conventions on multi-operator sites: an efficient risk management tool', *4th Global Congress on Process Safety*, 2008, New Orleans (US).
- [124] EC, *BREF on Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector (CWW)*, 2003.
- [125] Aker Chemetics, *Sulphate removal system - Preliminary assessment information*, 2010.
- [126] Lashkari and Drackett, 'Applications of membrane technologies in the chloralkali industry', *8th International Chlorine Technology Conference and Exhibition*, 2011, Budapest (Hungary).
- [127] Eckert, 'Additional information on sulphate removal by nanofiltration', Personal Communication, 2010.
- [128] SABIC, *Brine recovery in the production of polycarbonate*, 2008.
- [129] Euro Chlor, *Chlorine Industry Review 2006-2007*, 2007.
- [130] Austria, 'Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft über die Begrenzung von Abwasseremissionen aus der Chlor-Alkali-Elektrolyse (AEV Chlor-Alkali-Elektrolyse) (Ordinance of the Federal Minister for agriculture and forestry on the limitation of waste water emissions from chlor- alkali electrolysis (AEV chlor-alkali electrolysis))', *Bundesgesetzblatt der Republik Österreich*, Vol. 672, 1996.
- [131] Germany, 'Hinweise und Erläuterungen zum Anhang 42 - Alkalichloridelektrolyse - der Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Notes and explanations to the Annex 42 - Chlor-alkali electrolysis - of the Ordinance on Requirements for the Discharge of Waste Water into Waters)', *Bundesanzeiger*, Vol. 75a, 2003, p. 17.
- [132] Germany, 'Hinweise und Erläuterungen zum Anhang 22 - Chemische Industrie - der Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Notes and explanations to the annex 22 -



- chemical industry - of the Ordinance on Requirements for the Discharge of Waste Water into Waters)', *Bundesanzeiger*, 2000.
- [133] Chlorine Engineers, *Commitment to electro-chemicals - Corporate brochure*, 2011.
- [134] INEOS, *Chlor-alkali electrolyser technology*, 2011.
- [135] Asahi Kasei, 'New zero-gap electrolysis system from AKCC', *8th International Chlorine Technology Conference and Exhibition*, 2011, Budapest (Hungary).
- [136] Asahi Kasei, *Acilyzer - Membrane chlor-alkali electrolyzers*, 2008.
- [137] Euro Chlor, *Chlor-alkali BREF update - Production costs*, 2010.
- [138] Prochemics, *Impact of Electricity Price on the Competitiveness of the European Chlor-Alkali Industry*, 2007.
- [139] Europe's Energy Portal, *Electricity prices - Industrial consumption*, 2011.
- [140] Giatti, 'mTA-salt - Safe savings', *8th International Chlorine Technology Conference and Exhibition*, 2011, Budapest (Hungary).
- [141] AkzoNobel, *mTA-salt - Safe savings - The future of chlorine electrolysis*, 2011.
- [142] AkzoNobel, *New generation anti caking agent for salt - Application for CEFIC European Responsible Care Award 2010*, 2010.
- [143] Healy, 'Technical considerations of membrane cell room design', *8th International Chlorine Technology Conference and Exhibition*, 2011, Budapest (Hungary).
- [144] Alfa Laval, *NaOH concentration with plate evaporators*, 2011.
- [145] Decision 2000/532/EC, 'Commission Decision 2000/532/EC of 3 May 2000 replacing Decision 94/3/EC establishing a list of wastes pursuant to Article 1(a) of Council Directive 75/442/EEC on waste and Council Decision 94/904/EC establishing a list of hazardous waste pursuant to Article 1(4) of Council Directive 91/689/EEC on hazardous waste', *Official Journal of the European Communities*, Vol. L 226, 6.9.2000, 2000, pp. 3-22.
- [146] Arkema, *Information provided during site visits to Arkema chlor-alkali sites in Lavéra, Fos-sur-mer and Sausset-les-Pins (France) on 1-3 December 2009*, 2009.
- [147] Arkema, *Photo of a chlorine absorption unit*, 2011.
- [148] Directive 2002/49/EC, 'Directive 2002/49/EC of the European Parliament and of the Council of 25 June 2002 relating to the assessment and management of environmental noise', *Official Journal of the European Communities*, Vol. L 187, 18.7.2002, 2002, pp. 12-25.
- [149] Directive 2003/10/EC, 'Directive 2003/10/EC of the European Parliament and of the Council of 6 February 2003 on the minimum health and safety requirements regarding the exposure of workers to the risks arising from physical agents (noise)', *Official Journal of the European Union*, Vol. L 42, 15.2.2003, 2003, pp. 38-44.
- [150] ISO, *ISO 5667-3: Water quality - Sampling - Part 3: Guidance on the preservation and handling of water samples*, 2003.
- [151] VITO, *LUC/III/002 method: Bepaling van lage gehalten gasvormig chloor in een gaskanaal (Determination of low levels of gaseous chlorine in a gas duct)*, 2010.
- [152] Linde, *R600a refrigerant grade isobutane - High quality natural refrigerant*, 2010.
- [153] Spolchemie, *Answer to a request for additional information concerning refrigerants used for chlorine liquefaction*, 2012.
- [154] Dräger, *Dräger-Röhrchen - Das Labor hinter Glas (Dräger tubes - The laboratory behind glass)*, 2009.
- [155] WRUSS, *AOX/EOX im Abwasser der Elektrolyse (AOX/EOX in waste water from electrolysis)*, 2012.

- [156] CEN, *EN ISO 10304-4: Water quality - Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions - Part 4: Determination of chlorate, chloride and chlorite in water with low contamination*, 1999.
- [157] CEN, *EN ISO 9562: Water quality - Determination of adsorbable organically bound halogens (AOX)*, 2004.
- [158] DIN, *DIN 38409 - H 8: Bestimmung der extrahierbaren organisch gebundenen Halogene (EOX) (DIN 38409 - H 8: Determination of extractable organically bound halogens (EOX))*, 1984.
- [159] ASI, *OENORM M 6614: Wasseruntersuchung - Bestimmung der extrahierbaren organisch gebundenen Halogene (EOX) (OENORM M 6614: Water analysis - Determination of extractable organically bound halogens (EOX))*, 2001.
- [160] Szolderits, 'Information provided for the first review of the chlor-alkali BREF', Personal Communication, 2012.
- [161] Germany, 'Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserverordnung - AbwV) (Ordinance on Requirements for the Discharge of Waste Water into Waters (AbwV))', *Bundesgesetzblatt I*, 2004, p. 1108, 2625.
- [162] CEN, *EN ISO 7393-1: Water quality - Determination of free chlorine and total chlorine - Part 1: Titrimetric method using N,N-diethyl-1,4-phenylenediamine*, 2000.
- [163] CEN, *EN ISO 7393-2: Water quality - Determination of free chlorine and total chlorine - Part 2: Colorimetric method using N,N-diethyl-1,4-phenylenediamine for routine control purposes*, 2000.
- [164] CEN, *EN ISO 7393-3: Water quality - Determination of free chlorine and total chlorine - Part 3: Iodometric titration method for the determination of total chlorine*, 2000.
- [165] EA UK, *Chemical disinfecting agents in waters and effluents*, 2008.
- [166] CEN, *EN 13211: Air quality - Stationary source emissions - Manual method of determination of the concentration of total mercury*, 2001.
- [167] CEN, *EN 14884:2005 Air quality - Stationary source emissions - Determination of total mercury: automated measuring systems*, 2005.
- [168] ISO, *ISO 17733: Workplace air - Determination of mercury and inorganic mercury compounds - Method by cold-vapour atomic absorption spectrometry or atomic fluorescence spectrometry*, 2004.
- [169] Ijspeerd et al., 'Biamperometric determination of free chlorine, hypochlorite, chlorite and chlorate in sodium chloride brine', *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie*, Vol. 288, 1977, pp. 357-360.
- [170] Desai et al., 'Chromatographic determination of anions in industrial salt and sodium chloride brines used in chlor-alkali industry', *Journal of Chromatography A*, Vol. 841, No 1, 1999, pp. 55-62.
- [171] Metrohm, *Determination of chlorate and sulfate in a brine solution (1.5% NaCl) using anion chromatography with conductivity detection after chemical suppression*, 2011.
- [172] CEN, *EN ISO 10304-1: Water quality - Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions - Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate*, 2009.
- [173] CEN, *EN ISO 15682: Water quality - Determination of chloride by flow analysis (CFA and FIA) and photometric or potentiometric detection*, 2001.
- [174] ISO, *ISO 9297: Water quality - Determination of chloride - Silver nitrate titration with chromate indicator (Mohr's method)*, 1989.
- [175] CEN, *EN ISO 12846: Water quality - Determination of mercury - Method using atomic absorption spectrometry (AAS) with and without enrichment*, 2012.
- [176] ISO, *ISO 22743: Water quality - Determination of sulfates - Method by continuous flow analysis (CFA)*, 2006.
- [177] CEN, *EN 13657: Characterization of waste - Digestion for subsequent determination of aqua regia soluble portion of elements*, 2002.

- [178] CEN, *EN 13656: Characterization of waste - Microwave assisted digestion with hydrofluoric (HF), nitric (HNO<sub>3</sub>) and hydrochloric (HCl) acid mixture for subsequent determination of elements*, 2002.
- [179] VDI, *VDI 3488-1: Messen gasförmiger Emissionen - Messen der Chlorkonzentration - Methylorange- Verfahren (Gaseous emission measurement - Measurement of chlorine and oxides of chlorine - Methyl orange method)*, 1979.
- [180] VDI, *VDI 3488-2: Messen gasförmiger Emissionen - Messen der Chlorkonzentration - Bromid-Jodid- Verfahren (Gaseous emission measurement - Measurement of chlorine concentration - Bromide iodide method)*, 1980.
- [181] USDOL-OSHA, *Sampling and analytical methods - Chlorine in workplace atmospheres*, 1991.
- [182] USDOL-OSHA, *Sampling and analytical methods - Chlorine and chlorine dioxide in workplace atmospheres*, 2011.
- [183] USDOL-OSHA, *Sampling and analytical methods - Determination of chlorine dioxide in workplace atmospheres*, 1991.
- [184] Euro Chlor, *Determination of mercury in gases*, 2008.
- [185] InfoMil, *Technique to consider in the determination of BAT: Addition of hydrogen peroxide to prevent emissions of chlorine dioxide*, NL Agency - Dutch Ministry of Infrastructure and the environment, 2011.
- [186] Euro Chlor, *Site hydrogen used in 2010*, 2011.
- [187] Debelle and Millet, 'Information on ferrocyanide destruction', Personal Communication, 2011.
- [188] DuPont, *General information on Nafion membrane for electrolysis*, 2006.
- [189] Nitini, 'Additional information on Nafion membranes', Personal Communication, 2011.
- [190] Czarnetzki and Janssen, 'Formation of hypochlorite, chlorate and oxygen during NaCl electrolysis from alkaline solutions at an RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> anode', *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 22, 1992, pp. 315-324.
- [191] Lassche, 'Information on chlorine dioxide formation in the chlorine absorption unit', Personal Communication, 2011.
- [192] Euro Chlor, *Equipment for the treatment of gaseous effluents containing chlorine*, 2011.
- [193] Jia et al., 'General-acid-catalyzed reactions of hypochlorous acid and acetyl hypochlorite with chlorite ion', *Inorganic Chemistry*, Vol. 39, No 12, 2000, p. 2614–2620.
- [194] Gordon and Tachiyashiki, 'Kinetics and mechanism of formation of chlorate ion from the hypochlorous acid/chlorite ion reaction at pH 6-10', *Environmental Science and Technology*, Vol. 25, No 3, 1991, p. 468–474.
- [195] Bolyard et al., 'Occurrence of chlorate in hypochlorite solutions used for drinking water disinfection', *Environmental Science and Technology*, Vol. 26, No 8, 1992, p. 1663–1665.
- [196] Euro Chlor, *Answer to a request for additional information concerning the mercury cell technique*, 2012.
- [197] Götaverken Miljö, *Soil remediation in Bohus, Sweden*, 2000.
- [198] WMO, *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2006*, 2006.
- [199] Bezirksregierung Lüneburg, *Permit for the chlor-alkali plant in Stade*, 1997.
- [200] UBA DE, *Avoiding fluorinated greenhouse gases - Prospects for phasing out*, 2011.
- [201] Piersma, 'Nitrogen trichloride (NCl<sub>3</sub>): a continuing challenge', *Euro Chlor fifth technical seminar - A sustainable future for chlorine - Improving health, safety and environmental performance*, 2001, Barcelona (Spain).
- [202] AkzoNobel, 'Information on carbon tetrachloride-free techniques to control nitrogen trichloride impurities at the AkzoNobel plants in Delfzijl and Rotterdam-Botlek (Netherlands)', Personal Communication, 2010.

- [203] Eckerscham, 'Additional information on Flemion membranes', Personal Communication, 2011.
- [204] Asahi Glass, *Development of Flemion membranes*, 2011.
- [205] Ullmann's, 'Sodium sulfates', *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7th edition, electronic release, 2000.
- [206] Denye et al., 'The Hydecate process - Fit and forget technology for hypochlorite destruction', *Modern Chlor-Alkali Technology*, Vol. 6, UK, 1995, pp. 251-257.
- [207] Stitt et al., 'New process options for hypochlorite destruction', *Modern Chlor-Alkali Technology*, Vol. 8, 2001, pp. 315-332.
- [208] Johnson Matthey, *Environmental catalysts - Hydecate*, 2009.
- [209] COM, *Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals - Solids and Others industry*, 2007.
- [210] Beekman, 'Hypochlorite recycling to diaphragm cells', *Modern Chlor-Alkali Technology*, Vol. 8, 2001, pp. 173-181.
- [211] Dibble and White, 'Practical experience in mercury and diaphragm cell conversions to membrane technology', *Modern Chlor-Alkali Technology*, Vol. 4, 1988, pp. 291-305.
- [212] Florkiewicz, *Long life diaphragm cell*, 1997.
- [213] Florkiewicz and Curlin, 'Polyramix(TM) diaphragm - A commercial reality', *Modern Chlor-Alkali Technology*, Vol. 5, 1992, p. 209.
- [214] Dilmore and DuBois, 'PPG's Tephram(TM) synthetic diaphragm circuit conversion', *Modern Chlor-Alkali Technology*, Vol. 6, 1995, pp. 133-139.
- [215] German Ministry, *Report on the derogation for diaphragms containing chrysotile pursuant to point 6 of Annex XVII to the REACH regulation*, 2011.
- [216] O'Brien et al., *Handbook of Chlor-Alkali Technology*, Springer, 2005.
- [217] PPG, *PPG technology improves performance in diaphragm cell chlor-alkali production*, 2010.
- [218] Ahmed and Foller, 'Responding to a harsh business environment: A new diaphragm for the chlor-alkali industry', *The Electrochemical Society Interface*, Vol. 12, No 4, 2003, pp. 34-39.
- [219] Carbocloro, *Relatorio de sustentabilidade - Ano base 2008 (Sustainability report - Base Year 2008)*, 2008.
- [220] Polish Ministry, *Report to the European Commission on the availability of asbestos-free substitutes for electrolysis installations and the efforts undertaken to develop such alternatives, on the protection of the health of workers in the installations, on the source and quantities of chrysotile, on the source and quantities of diaphragms containing chrysotile, and the envisaged date of the end of the exemption*, 2011.
- [221] Florkiewicz, 'Information on diaphragm technology', Personal Communication, 1998.
- [222] Euro Chlor, *Guidelines for the preparation for permanent storage of metallic mercury above ground or in underground mines*, 2007.
- [223] ICIS Chemical Business, 'Chemical profile - Caustic soda', *ICIS Chemical Business*, Vol. 5-18 April 2010, 2010, p. 36.
- [224] Bayer, 'Information provided during the site visit to the Bayer chlor-alkali plant in Uerdingen (Germany) in 1998', Personal Communication, 1998.
- [225] Lott, 'Practical experiences on the conversion of mercury cells to membrane technology', *Modern Chlor-Alkali Technology*, Vol. 6, 1995, pp. 243-250.
- [226] Schindler, 'Information provided for the elaboration of the original chlor-alkali BREF', Personal Communication, 2000.
- [227] de Flon, 'Information provided during the site visit to the Borregaard chlor-alkali plant in Sarpsborg (Norway) in 1998', Personal Communication, 1998.

- [228] PPG, *Membrane technology eliminates use of mercury at Lake Charles - PPG dedicates USD 100 million membrane cell production unit in Louisiana*, 2007.
- [229] Oceana, *Cleaning up: Taking mercury-free chlorine production to the bank*, 2007.
- [230] Schubert, 'Information provided for the elaboration of the original chlor-alkali BREF', Personal Communication, 2000.
- [231] Chemie Produktion, 'Eingriff am Offenen Herzen (Open Heart Surgery)', *Chemie Produktion*, 2000, pp. 120-121.
- [232] Euro Chlor, *Chlor-alkali BREF update: Break-down of conversion costs from mercury to membrane technology*, 2010.
- [233] AkzoNobel, *AkzoNobel setzt einzigartiges Eindampfsystem für Natronlauge ein (AkzoNobel employs unique caustic evaporation system)*, 2012.
- [234] UBA AT, *BAT Reference Document Chlor-Alkali: Austrian Statement*, 1998.
- [235] ANE, *Spanish chlor-alkali plants conversion cost summary*, 2010.
- [236] EIPPCB, 'Confidential information provided from chlor-alkali manufacturers regarding the marketability of caustic potash produced with the membrane cell technique', Personal Communication, 2011.
- [237] Lindley, *An economic and environmental analysis of the chlor-alkali production process - Mercury cells and alternative technologies*, ICI Chemical & Polymers, 1997.
- [238] Clews, 'Replacement of mercury chlor-alkali plants with new membrane plants in Australia', *Modern Chlor-Alkali Technology*, Vol. 8, 2001, pp. 128-139.
- [239] COM, *State aid: Commission endorses EUR 18.5 million of aid to reduce mercury emissions in Italy*, 2005.
- [240] Otto et al., 'Case study on remediation of a German city contaminated by a chloroalkali plant and PCP production', *Organohalogen Compounds*, Vol. 68, 2006, pp. 880-885.
- [241] COWI, *Options for reducing mercury use in products and applications, and the fate of mercury already circulating in society (Report prepared for Directorate General Environment of the European Commission, Contract: ENV.G.2/ETU/2007/0021)*, COWI - Concorde, 2008.
- [242] Lutz et al., 'Neue Altlast - Hochgrading mit polychlorierten Dibenzofuranen belastete Rückstände aus der Chlorerzeugung gelangten jahrzehntelang in die Umwelt (New contaminated site - Residues from chlorine production that were highly contaminated with polychlorinated dibenzofurans were discharged to the environment during decades)', *Müllmagazin*, Vol. 4, No 3, 1991, pp. 55-60.
- [243] Stenhammar, 'Information provided for the elaboration of the original chlor-alkali BREF', Personal Communication, 2000.
- [244] Hinton and Veiga, 'Mercury contaminated sites: A review of remedial solutions', *National Institute for Minamata Disease Forum*, 2001, Minamata (Japan).
- [245] Euro Chlor, *Management of Mercury Contaminated Sites*, 2012.
- [246] Wanga et al., 'Sources and remediation for mercury contamination in aquatic systems - a literature review', *Environmental Pollution*, Vol. 131, 2004, pp. 323-336.
- [247] Orica, *Orica mercury remediation project*, 2011.
- [248] Biester et al., 'Estimating distribution and retention of mercury in three different soils contaminated by emissions from chlor-alkali plants: part I', *The Science of the Total Environment*, Vol. 284, 2002, pp. 177-189.
- [249] Biester et al., 'Binding and mobility of mercury in soils contaminated by emissions from chlor-alkali plants', *The Science of the Total Environment*, Vol. 284, 2002, pp. 191-203.
- [250] Maserti and Ferrara, 'Mercury in plants, soil and atmosphere near a chlor-alkali complex', *Water, Air, and Soil Pollution*, Vol. 56, 1991, pp. 15-20.

- [251] Lodenius and Tulisalo, 'Environmental mercury contamination around a chlor-alkali plant', *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, Vol. 32, 1984, pp. 439-444.
- [252] Chang and Hen, 'On-site mercury-contaminated soils remediation by using thermal desorption technology', *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B128, 2006, pp. 208-217.
- [253] Nording et al., 'Rapid screening of dioxin-contaminated soil by accelerated solvent extraction/purification followed by immunochemical detection', *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Vol. 385, 2006, pp. 357-366.
- [254] van Bavel et al., 'Pressurised hot water/steam extraction of polychlorinated dibenzofurans and naphthalenes from industrial soil', *The Analyst*, Vol. 124, 1999, pp. 1351-1354.
- [255] Kannan et al., 'Congener profile of polychlorinated/brominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in soil and sediments collected at a former chlor-alkali plant', *Toxicological and Environmental Chemistry*, Vol. 67, 1998, pp. 135-146.
- [256] Kannan et al., 'Distribution and characterization of polychlorinated biphenyl congeners in soil and sediments from a superfund site contaminated with aroclor 1268', *Environmental Science and Technology*, Vol. 31, No 5, 1997, pp. 1483-1488.
- [257] Kannan et al., 'Isomer-specific analysis and toxic evaluation of polychlorinated naphthalenes in soil, sediment and biota collected near the site of a former chlor-alkali plant', *Environmental Science and Technology*, Vol. 32, 1998, pp. 2507-2514.
- [258] Johnson Matthey, *List of example plants using catalytic fixed-bed decomposition of hypochlorite*, 2011.
- [259] Rappe et al., 'Levels, profile and pattern of PCDDs and PCDFs in samples related to the production and use of chlorine', *Chemosphere*, Vol. 23, No 11-12, 1991, pp. 1629-1636.
- [260] Brack et al., 'Polychlorinated naphthalenes in sediments from the industrial region of Bitterfeld', *Environmental Pollution*, Vol. 121, No 1, 2003, pp. 81-85.
- [261] Järnberg et al., 'Distribution of polychlorinated naphthalene congeners in environmental and source-related samples', *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, Vol. 32, No 3, 1997, pp. 232-245.
- [262] Ilyushchenko et al., 'Monitoring the effectiveness of measures to contain the primary sources of mercury pollution on the site of a former chloralkali plant in Kazakhstan', *Sixth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, Battelle, Columbus, OH, 2008, Monterey/California (US).
- [263] Khrapunov et al., 'Development of integrated demercurization technology and facilities for its implementation in Kazakhstan', *Environmental Mercury Pollution: Mercury Emissions, Remediation and Health Effects*, 2007, Astana (Kazakhstan).
- [264] British Columbia Ministry, *Nexen: Former chlor-alkali plant, Squamish, BC*, 2009.
- [265] Hissler and Probst, 'Chlor-alkali industrial contamination and riverine transport of mercury: Distribution and partitioning of mercury between water, suspended matter, and bottom sediment of the Thur River, France', *Applied Geochemistry*, Vol. 21, 2006, pp. 1837-1854.
- [266] US EPA, *Treatment technologies for mercury in soil, waste and water*, 2007.
- [267] COM, *BREF on Waste Incineration (WI)*, 2006.
- [268] COM, *BREF on Waste Treatments Industries (WT)*, 2006.
- [269] Waste Framework Directive 98/EC, 'Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives', *Official Journal of the European Union*, Vol. L 312, 22.11.2008, 2008, pp. 3-30.
- [270] Orica, *Chlorine liquefaction process*, 2011.
- [271] CEN, *EN ISO 17852: Water quality - Determination of mercury - Method using atomic fluorescence spectrometry*, 2006.



- [272] DIN, *DIN 38404 - C 6: Bestimmung der Redox-Spannung (Determination of the reduction potential)*, 1984.
- [273] ASI, *OENORM M 6618: Water analysis - Determination of the oxidation reduction (redox) potential*, 2005.
- [274] Ancery, 'Decommissioning of mercury electrolysis units', *8th International Chlorine Technology Conference and Exhibition*, 2011, Budapest (Hungary).
- [275] ANE, *Decommissioning experiences in Spanish chlor-alkali plants*, 2010.
- [276] French Ministry, *Lessons learnt from the mercury cells dismantling and decommissioning from an occupational health and safety perspective - Saint Auban (Arkema - France)*, 2010.
- [277] Dring, *Demolition and decommissioning of mercury cellrooms at ICI sites in the United Kingdom*, ICI Chlor-Chemicals, 2010.
- [278] Verberne and Maxson, *Mercury concerns in decommissioning chlor-alkali facilities in Western Europe*, Environmental Resources Management and Concorde East/West, 2000.
- [279] Regulation EC/1102/2008, 'Regulation (EC) 1102/2008 of the European Parliament and of the Council of 22 October 2008 on the banning of exports of metallic mercury and certain mercury compounds and mixtures and the safe storage of metallic mercury', *Official Journal of the European Union*, Vol. L 304, 14.11.2008, 2008, pp. 75-79.
- [280] Seveso II Directive (96/82/EC), 'Council Directive 96/82/EC of 9 December 1996 on the control of major accident hazards involving dangerous substances (Seveso II Directive)', *Official Journal of the European Communities*, Vol. L 010, 14.01.1997, 1996, pp. 13-33.
- [281] Directive 1999/31/EC, 'Council Directive 1999/31/EC of 26 April 1999 on the landfill of waste', *Official Journal of the European Communities*, Vol. L 182, 16.07.1999, 1999, pp. 1-19.
- [282] Directive 2011/97/EU, 'Council Directive 2011/97/EU of 5 December 2011 amending Directive 1999/31/EC as regards specific criteria for the storage of metallic mercury considered as waste', *Official Journal of the European Union*, Vol. L 328, 10.12.2011, 2011, pp. 49-52.
- [283] BiPRO, *Requirements for facilities and acceptance criteria for the disposal of metallic mercury*, 2010.
- [284] Krehenwinkel, 'Export ban and safe storage of surplus mercury', *8th International Chlorine Technology Conference and Exhibition*, 2011, Budapest (Hungary).
- [285] CEN, *EN ISO 15061: Water quality - Determination of dissolved bromate - Method by liquid chromatography of ions*, 2001.
- [286] COM, *Communication from the Commission to the Council and the European Parliament - Community Strategy Concerning Mercury*, 2005.
- [287] REACH Regulation (EC) No 1907/, 'Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH)', *Official Journal of the European Union*, Vol. L 396, 30.12.2006, 2006, pp. 1-849.
- [288] Evonik, *Potassium hydroxide solution 45 % and 50 % - Pure grade KOH in H<sub>2</sub>O*, 2011.
- [289] OxyChem, *Sales specification - 45 % and 50 % Caustic potash membrane*, 2008.
- [290] Taixing Xiangyun Chemical, *High quality potassium hydroxide (ion membrane potassium hydroxide)*, 2011.
- [291] Kanto Chemical, *Alkali Reagent - High purity potassium hydroxide, granular (for precision analysis, UGR)*, 2011.
- [292] K+S Kali GmbH, *Technical data sheet: Potassium chloride approx. 99 % KCl, technical industrial, Version 3.1*, 2012.
- [293] Euro Chlor, *Answer to a request for additional information concerning various topics*, 2012.

- [294] Decision 2010/372/EU, 'Commission Decision of 18 June 2010 on the use of controlled substances as process agents under Article 8(4) of Regulation (EC) No 1005/2009 of the European Parliament and of the Council', *Official Journal of the European Union*, Vol. L 169, 3.7.2010, 2010, pp. 17-18.
- [295] Regulation EC/842/2006, 'Regulation EC/842/2006 of the European Parliament and of the Council of 17 May 2006 on certain fluorinated greenhouse gases', *Official Journal of the European Union*, Vol. L 161, 14.6.2006, 2006, pp. 1-11.
- [296] Euro Chlor, *Answer to a request for additional information concerning refrigerants used for chlorine liquefaction*, 2012.
- [297] Inspector's report, *Rapport de l'inspecteur des installations classées - Rejets de l'établissement Arkema à Lavéra (Report of the inspector for classified installations - Discharges from the Arkema plant in Lavéra)*, 2005.
- [298] Euro Chlor, *Comments and information provided to the revised draft after the final meeting during the first review of the chlor-alkali BREF*, 2013.
- [299] INEOS Runcorn, *Answer to a request for additional information concerning the airflow direction through mercury cell rooms*, 2012.
- [300] Euro Chlor, *Answer to a request for clarification concerning the Euro Chlor position on energy consumption in chlor-alkali production*, 2011.
- [301] Zchem, *Comments and information provided to draft 1 during the first review of the chlor-alkali BREF*, 2012.
- [302] Directive 2009/148/EC, 'Directive 2009/148/EC of the European Parliament and of the Council of 30 November 2009 on the protection of workers from the risks related to exposure to asbestos at work', *Official Journal of the European Union*, Vol. L 330, 16.12.2009, 2009, pp. 28-36.
- [303] GSA, *Bericht - Emissionsmessungen - Abluftkamin - Erweiterung 'Zellenfabrikationsgebäude' (Report - Emission measurements - Waste gas stack - Extension 'cell assembly building')*, 2007.
- [304] GSA, *Bericht - Emissionsmessungen - Abluftkamin - Erweiterung 'Zellenfabrikationsgebäude' (Report - Emission measurements - Waste gas stack - Extension 'cell assembly building')*, 2010.
- [305] ERGO, *Bericht über die Durchführung von Emissionsmessungen an der Quelle 94 der Asbestaufbereitungsanlage (Zellenwerkstatt) der Solvay Chemicals GmbH, Rheinberg, März 2008 (Report on emission measurements at source 94 of the asbestos-preparation facility (cell workshop) of Solvay Chemicals, Rheinberg, March 2008)*, 2008.
- [306] Müller-BBM, *Solvay Chemicals GmbH - Bericht über die Durchführung von Emissionsmessungen - EQ 94 (Asbestaufbereitungsanlage) (Solvay Chemicals - Report on emission measurements - EQ 94 (asbestos-preparation facility))*, 2011.
- [307] Hydro Polymers, *2007 EMAS - Eco-management and audit scheme - Environmental report*, 2007.
- [308] UNEP, *Draft paper on conversion from mercury to alternative technology in the chlor-alkali industry*, 2012.
- [309] Toxics Links, *Economics of conversion - Chlor-alkali plants in India*, 2012.
- [310] Basel Convention, *Technical guidelines for the environmentally sound management of wastes consisting of elemental mercury and wastes containing or contaminated with mercury*, 2011.
- [311] UNEP, 'Decision IG.20/8.1 - Regional Plan on the reduction of inputs of Mercury in the framework of the implementation of Article 15 of the LBS Protocol', *17th Meeting of the Contracting Parties to the Barcelona Convention*, 2012, Paris, 10-12 February 2012.
- [312] Euro Chlor and Spolchemie, *Answer to a request for additional information concerning the use of hydrogen*, 2012.
- [313] Euro Chlor and Dow, *Answer to a request for additional information concerning the diaphragm cell technique*, 2012.



- [314] Klima:aktiv, *Best practice: Donau Chemie AG - Thema: Aufbereitung und thermische Verwertung von Abfallgas aus Salzsäure-Synthesenanlagen (Best practice: Donau Chemie AG - Subject: Treatment and thermal recovery of waste gas from hydrochloric acid synthesis units)*, 2008.
- [315] Euro Chlor, *CAK BREF update - Answer to some questions of the draft chapters*, 2011.
- [316] Euro Chlor, *Comments provided to draft one during the first review of the chlor-alkali BREF*, 2012.
- [317] Euro Chlor and ANE, *Answer to a request for additional information concerning brine acidification*, 2012.
- [318] Dow, *Answer to a request for additional information concerning the availability of asbestos-free diaphragms*, 2012.
- [319] Hollmann, 'Fax from G. Hollmann dated 22 October 1998', Personal Communication, 1998.
- [320] EHS, *Best Practicable Environmental Option (BPEO) for the management of waste asbestos*, 2004.
- [321] WHO, *Determination of airborne fibre concentrations - A recommended method by phase-contrast optical microscopy (membrane filter method)*, 1997.
- [322] UNEP, *Report of the fifty-fifth meeting of the Executive Committee of the Multilateral Fund for the implementation of the Montreal Protocol, Bangkok, 14-18 July 2008*, 2008.
- [323] EC, *BREF on Emissions from Storage (EFS)*, 2006.
- [324] Euro Chlor, *Hazard analysis for chlorine plants*, 2003.
- [325] InfoMil, *Example permit conditions in the Netherlands regarding gas detection system*, 2012.
- [326] Euro Chlor, *Materials of construction for use in contact with chlorine*, 2009.
- [327] Euro Chlor, *Design principles and operational procedures for loading/off-loading liquid chlorine road and rail tankers and ISO-containers*, 2012.
- [328] HSE, *Safety advice for bulk chlorine installations, 2nd edition*, Crown, 2009.
- [329] Euro Chlor, *Examples of possible layouts of the chlorine absorption unit*, 2012.
- [331] Euro Chlor, *Guidelines for the interim storage of metallic mercury in shut down chlor-alkali plants*, 2011.
- [332] EIPPCB, *Figures prepared for the first review of the chlor-alkali BREF*, 2012.
- [333] Euro Chlor, *Comments and information provided to working document seven during the first review of the chlor-alkali BREF*, 2012.
- [334] Derwent et al., 'Global environmental impacts of the hydrogen economy', *International Journal of Nuclear Hydrogen Production and Application*, Vol. 1, No 1, 2006, pp. 57-67.
- [335] IPCC, *IPCC Fourth Assessment Report: Climate Change 2007 - Working Group I: The Physical Science Basis*, 2007.
- [336] Euro Chlor, *Euro Chlor contribution on economics for chlorine emissions to air*, 2012.
- [337] US EPA, *Method 26 - Determination of hydrogen halide and halogen emissions from stationary sources - Non isokinetic method*, 1988.
- [338] Directive 2012/18/EU, 'Directive 2012/18/EU of the European Parliament and of the Council of 4 July 2012 on the control of major-accident hazards involving dangerous substances, amending and subsequently repealing Council Directive 96/82/EC', *Official Journal of the European Union*, Vol. L 197, 24.7.2012, 2012, pp. 1-37.
- [339] CEN, *EN ISO 11885: Water quality — Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)*, 2007.
- [340] CEN, *EN ISO 17294-2: Water quality — Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) — Part 2: Determination of 62 elements*, 2003.
- [341] COM, *Proposal for a regulation of the European Parliament and of the Council on fluorinated greenhouse gases*, 2012.

- [342] Solvay, *Information on Funda(R) filters*, 1998.
- [343] UBA DE, *BAT Background document 'Chlorine production by chlor-alkali processes'*, 1997.
- [344] Uhdenora, *Uhdenora receives first order for new energy-efficient electrolysis technology*, 2014.
- [345] Platts, *Europe to remain net importer of caustic soda on capacity crunch*, 2014.
- [346] Euro Chlor, *Trend of the mercury emissions 1995–2013*, 2014.
- [347] AkzoNobel, *AkzoNobel opens new highly energy efficient membrane electrolysis plant in the industrial heart of Germany*, 2014.
- [348] INEOS ChlorVinyls, *INEOS ChlorVinyls announces outcome of internal asset review*, 2013.



Europe Direct, Avrupa Birliği hakkındaki sorularınıza yanıt bulmanıza yardımcı olacak bir hizmettir.

Ücretsiz Telefon numarası (\*): 00 800 6 7 8 9 10 11

(\*) Bazı cep telefonu operatörleri 00 800 numaralarına erişime izin vermeyebilir veya bu aramalar ücretlendirilebilir.

Avrupa Birliği hakkında çok sayıda ek bilgi internette mevcuttur. Avrupa sunucusu

<http://europa.eu> üzerinden erişilebilir.

AB yayınlarına nasıl ulaşılır?

Yayınlarımıza, istediğiniz satış temsilcisine sipariş verebileceğiniz AB Kitap

Mağazasından (<http://bookshop.europa.eu>) ulaşabilirsiniz.

Yayın Ofisi, satış temsilcilerinden oluşan dünya çapında bir ağa sahiptir.

İletişim bilgilerini (352) 29 29-42758'e faks göndererek alabilirsiniz.

Avrupa Komisyonu

EUR 26844 EN – Ortak Araştırma Merkezi – İleriye Teknolojik Araştırmalar Enstitüsü

Başlık: Klor-Alkali Üretimi için Mevcut En İyi Teknikler (MET) Referans Belgesi

Yazarlar: Thomas Brinkmann, Germán Giner Santonja, Frauke Schorcht, Serge Roudier, Luis Delgado Sancho

Lüksemburg: Avrupa Birliği Yayınlar Ofisi

2014 – 340 sayfa – 21,0 x 29,7 cm

EUR – Bilimsel ve Teknik Araştırmalar serisi – ISSN 1831-9424 (çevrim içi) ISBN

978-92-79-40945-5 (PDF)

doi:10.2791/13138

## JRC'nin Misyonu

Komisyonun kurum içi bilimsel hizmetlerinden sorumlu Ortak Araştırma Merkezinin misyonu, AB politikalarına, politika döngüsünün tamamı boyunca bağımsız, kanıta dayalı bilimsel ve teknik destek sağlamaktır.

Politika Genel Müdürlükleri ile yakın işbirliği içinde çalışan Ortak Araştırma Merkezi, yeni, yöntemler, araçlar ve standartlar geliştirerek ve bilgi birikimini Üye Devletler, bilim topluluğu ve uluslararası ortaklarla paylaşarak inovasyonu teşvik ederken, başlıca toplumsal sorunları da ele alır.

*Topluma hizmet inovasyonu teşvik Mevzuata destek*

