



AVRUPA KOMİSYONU

Entegre Kirlilik Önleme ve Kontrolü Büyük Hacimli
İnorganik Kimyasallar Üretimi – Katılar ve Diğerleri
Sanayisi için Mevcut En İyi Teknikler Referans
Dokümanı

Ağustos 2007

Bu doküman, aşağıda belirtilen öngörülen doküman dizisinin bir parçasını oluşturmaktadır (bu dokümanın hazırlandığı sırada, dokümanların tümü tamamlanmamıştır).

Mevcut En İyi Teknikler Referans Dokümanı. . .	Kodu
Büyük Yakma Tesisleri	LCP
Madeni Yağ ve Gaz Rafinerileri	REF
Demir-Çelik Üretimi	I-S
Demirli Metaller İşleme Sanayisi	FMP
Demirli Olmayan Metaller Sanayileri	NFM
Demirhaneler ve Dökümhaneler Sanayisi	SF
Metal ve Plastiklerin Yüzey İşlemesi	STM
Çimento ve Kireç İmalat Sanayileri	CL
Cam İmalat Sanayisi	GLS
Seramik İmalat Sanayisi	CER
Büyük Hacimli Organik Kimya Sanayisi	LVOC
Organik İnce Kimyasallar Sanayisi	OFC
Polimer Üretimi	POL
Klor-Alkali İmalat Sanayisi	CAK
Büyük Hacimli İnorganik Kimyasallar - Amonyak, Asit ve Gübre Sanayileri	LVIC-AAF
<i>Büyük Hacimli İnorganik Kimyasallar - Katılar ve Diğerleri Sanayisi</i>	<i>LVIC-S</i>
Özel İnorganik Kimyasallar Üretimi	SIC
Kimya Sektöründeki Ortak Atıksu ve Atık Gaz İşlem/Yönetim Sistemleri	CWW
Atık Arıtma Sanayileri	WT
Atık Yakma	WI
Madencilik Faaliyetlerinde Artık ve Atık Kaya Yönetimi	MTWR
Kağıt Hamuru ve Kağıt Sanayisi	PP
Tekstil Sanayisi	TXT
Ham Derilerin Tabaklanması	TAN
Mezbahalar ve Havyansal Yan Ürünler Sanayileri	SA
Gıda, İçecek ve Süt Sanayileri	FDM
İntansif Kümes Hayvancılığı ve Domuz Yetiştiriciliği	ILF
Organik Çözücüler Kullanılarak Yüzey İşlemesi	STS
Endüstriyel Soğutma Sistemleri	CV
Depolamadan Kaynaklanan Emisyonlar	ESB
Referans Doküman. . .	
Genel İzleme İlkeleri	MON
Ekonomi ve Çapraz Ortam Etkileri	ECM
Enerji Verimliliği Teknikleri	ENE

Dokümanların taslak ve son hallerinin elektronik versiyonları genel erişime açıktır ve <http://eippcb.jrc.es> adresinden indirilebilir.

YÖNETİCİ ÖZETİ

Giriş

Büyük Hacimli İnorganik Kimyasallar - Katılar ve Diğerleri (LVIC-S) Sanayisi başlıklı Mevcut En İyi Teknikler (MET) Referans Dokümanı (MET-REF), 96/61/EC sayılı Konsey Direktifi'nin (EKÖK Direktifi) 16(2) no'lu maddesi kapsamında gerçekleştirilen bilgi değişimini yansıtmaktadır. Bu Yönetici Özeti'nde, temel bulgular, ana MET sonuçlarının özeti ve ilgili tüketim ve emisyon seviyeleri açıklanmaktadır. Bu Yönetici Özeti, bu dokümanın amaçlarını, kullanım amacını ve yasal koşullarının açıklandığı önsöz ile birlikte okunmalıdır. Bu Yönetici Özeti, ayrı bir doküman olarak okunup anlaşılabilir ancak özet niteliği ile, bu dokümanın tamamındaki karmaşıklıklarını yansıtmamaktadır. Bu nedenle, bu Yönetici Özeti'nin, MET karar verme sürecinde bir araç olarak bu dokümanın tamamı için ikame doküman niteliği taşıması planlanmamıştır.

Bu dokümanın kapsamı

LVIC-S Sanayisi MET-REF, Klor-Alkali (CAK), Büyük Hacimli İnorganik Kimyasallar - Amonyak, Asit ve Gübre (LVIC-AAF) ve Özel İnorganik Kimyasallar (SIC) MET-REF'leri ile benzerdir.

Gerçekte homojen ve kesin tanımlı yapılmış bir LVIC-S sanayisi bulunmamaktadır ve yukarıda belirtilen dört inorganik kimya sanayisi grubu ve ilgili dört MET-REF arasında açık bir ayrım yoktur.

Bu dokümanın kapsamı prensipte EKÖK Direktifi (96/61/EC) Ek I 4.2.d ve 4.2.e no'lu maddelerinde verilenler başta olmak üzere, "Temel İnorganik Kimyasalların Üretimi için Kimyasal Tesisleri" başlıklı 4.2 no'lu madde kapsamında yer alan endüstriyel faaliyetlerle ilgilidir.

EKÖK Direktifi Ek I'inde, kimya sanayisi tesislerinin kapasitesiyle ilgili herhangi bir eşik değer sunulmamakta veya bu dokümanda kullanılan "büyük hacimli", "temel" ve "seçili örnek" LVIC-S ürünleri kavramları tanımlanmamaktadır ancak, bu doküman kapsamında yer alan süreçlerin seçiminde aşağıdaki kriterler benimsenmiştir:

- Üretimin ölçeği ve ekonomik önemi
- Farklı Üye Devletler'deki tesis sayısı ve dağılımı
- Belli bir sanayinin çevre üzerindeki etkisi
- Endüstriyel faaliyetlerin Direktif Ek I yapısına uygunluğu
- LVIC-S sanayisinde uygulanan geniş teknoloji yelpazesinin temsil niteliği
- MET tespiti dikkate alınacak tekniklerin oluşturulması ve bu ürünlerin üretimine ilişkin MET sonuçlarının belirlenmesi için yeterli LVIC-S ürünleri hakkındaki onaylı veri ve bilgiler.

Bu dokümanda ele alınan LVIC-S ürünleri şunlardan oluşmaktadır:

I. 2. Bölüm ile 6. Bölüm'de ele alınan, "temel" olarak adlandırılan beş ürün:

- Soda külü (sodyum karbonat, sodyum bikarbonat dahil)
- Titanyum oksit (klorür ve sülfat proses yolları)
- Karbon siyahı (kauçuk ve özel sınıflar)
- Sentetik amorf silika (projenik silika, çöktürülmüş silika ve silika jeli)
- İnorganik fosfatlar (deterjan, gıda ve yem fosfatları)

II. 7. Bölüm’de (7.1 - 7.17 no’lu madde) çok ayrıntılı olmayarak ele alınan “seçili örnek” olarak adlandırılan 17 LVIC-S ürünü:

- Alüminyum florür (iki proses yolu: fluşpat ve fluosilisik asitten başlayarak)
- Kalsiyum karbür (yüksek sıcaklıklı elektrotermik proses, kireç ve karbondan başlayarak)
- Karbon disülfür (metan prosesi, kükürdün doğal gazla reaksiyonu temelinde)
- Demir ikiklorür (klorür yolu ile TiO_2 üretimiyle entegre proses)
- Sulu demir sülfat (sülfat yolu ile TiO_2 imalatındaki bağlı ürünler)
- Kurşun oksit (kırmızı kurşun oksit ve doğal kurşun oksit imalatı için üretim prosesleri, saf kurşundan)
- Magnezyum bileşikler (magnezyum klorür ve oksit yaş proses yolu ile üretilen)
- Sodyum silikat (Ergitme ve hidrotermal yollar ile sodyum silikat üretimini kapsar)
- Silikon karbür (yüksek sıcaklıklı elektrokimyasal proses, silika ve karbondan başlayarak)
- Zeolitler (sentetik alüminosilikatlar üretim prosesleri, zeolitler A ve Y dahil)
- Kalsiyum klorür (soda külü ve manyezi ile ilgili proses yolları, $HCl-CaCO_3$ yolu)
- Çöktürülmüş kalsiyum karbonat (kalsiyum hidroksitin CO_2 ile reaksiyonu yoluyla üretim)
- Sodyum klorat (bir sodyum klorür sulu çözeltisinin elektrolizi ile üretilen)
- Sodyum perborat (boraks ve $NaOH$ reaksiyonu ve H_2O_2 ile reaksiyon ile üretilen)
- Sodyum perkarbonat (kristalleştirme ve sprey-granülasyon prosesi yolları ile üretilen)
- Sodyum sülfat ve ilgili ürünler (SO_2 ’nin alkali ile reaksiyonu ile elde edilen sodyum ürünleri ailesi)
- Çinko oksit (doğrudan proses, beş dolaylı proses ve kimyasal proses ile elde edilen).

Takip eden maddelerde bu dokümanın ana yapısı sunulmaktadır:

- Yönetici Özeti bölümünde, bu dokümanın bölümlerinde sunulan temel bulgular hakkında kısa bilgiler verilmektedir.
- Önsöz bölümünde, bu dokümanın durumu ve amaçları ile dokümanın nasıl kullanılacağı açıklanmaktadır.
- Kapsam bölümünde, Teknik Çalışma Grubu (TÇG) çalışması ve bu dokümanın kapsamı ile ilgili bilgiler sunulmaktadır.
- 1. Bölüm’de, LVIC-S sanayisinin genel bir tanımı ile bu sanayinin potansiyeli ve özellikleri sunulmaktadır.
- 2., 3., 4., 5. ve 6. Bölüm’de, her bir temel ürün için bir MET bölümü de dahil olmak üzere temel beş LVIC-S ürününün tanımı sunulmaktadır.
- 7. Bölüm’de, her bir örnek proses için bir MET bölümü de dahil olmak üzere 17 seçili LVIC-S proses grubu örneğinin tanımı sunulmaktadır.
- 8. Bölüm’de, LVIC-S sanayisinde uygulanan ortak azaltım önlemleri sunulmaktadır.
- 9. Bölüm’de, LVIC-S sanayisindeki Yeni Teknikler’in tanımı sunulmaktadır.
- 10. Bölüm’de, bu dokümanla ilgili Son Sözler sunulmaktadır.
- Kaynakça bölümünde, bu dokümanın hazırlanmasında kullanılan ana bilgi kaynakları ayrıntılı olarak verilmektedir.
- Terimler Sözlüğü ve Kısaltmalar ile, kullanıcının bu dokümanı anlamasına yardımcı olunması amaçlanmıştır.
- Ekler, bu dokümanla ilgili ek bilgiler sunmaktadır; özellikle:
 - Ek 3, LVIC-S sanayisindeki iyi çevre uygulamalarını (GEP) içermektedir.

LVIC-S ürünleri ile ilgili kısmi veya eksik bilgilerin dahi kaybedilmemesi önemli olarak değerlendirildiğinden, “LVIC-S Sanayisi İle İlgili Bilgi Değişimi Sırasında Sunulan Ek Bilgiler” başlıklı, Avrupa EKÖK Ofisi web sitesi <http://eippcb.jrc.es> üzerinden erişilebilir bir doküman, MET sonuçlarının belirlenmesinde kullanılmamış olabilecek dokuz seçili LVIC-S ürün örneğiyle ilgili kısmi veri ve bilgileri içermektedir. Bunlar şöyledir: 1. Alüminyum klorür; 2. Alüminyum sülfat; 3. Krom bileşikler; 4. Demir klorür; 5. Potasyum karbonat; 6. Sodyum sülfat; 7. Çinko klorür; 8. Çinko sülfat ve 9. Sodyum bisülfat.

“Ek Bilgiler” dokümanı, emsal taramadan geçmemiştir ve bu dokümanın içerdiği bilgiler Teknik Çalışma Grubu (TÇG) veya Avrupa Komisyonu tarafından onaylanmamış veya doğrulanmamıştır ancak, bu kısmi bilgilerin dört inorganik kimya sanayisi MET-REF’i için kullanılabilmesi umulmaktadır.

1. Bölüm - LVIC-S sanayisi ile ilgili genel bilgiler

AB kimya sanayisi, AB ekonomisinin büyüme oranından yaklaşık %50 daha fazla büyüme oranına sahiptir. AB kimya sanayisindeki büyüme (%3,1) sektörler itibariyle karşılaştırıldığında ise, temel inorganik kimyasalların üretimindeki büyüme en az dinamik (%0,2) olarak ortaya çıkmaktadır.

AB’nin küresel kimyasal üretimindeki payı düşmekte, kimya sanayisi dinamizmini yalnızca büyümeden değil aynı zamanda sanayinin önemli özelliklerinden biri olan hızlı teknolojik değişimden almaktadır.

Kimya sanayisi ekonominin tüm sektörlerine girdi sağlamaktadır ve AB kimya sanayisi kendisinin hem ana tedarikçisi hem müşterisi konumundadır. Bu, kimyasalların dönüşümündeki birçok ara adımı içeren işleme zincirlerinden kaynaklanmaktadır. Büyük hacimli kimyasalların imalatı yalnızca ölçek ekonomisinin konusunu oluşturmamakta aynı zamanda, tekil tesislere göre yüksek derecede entegre sanayi komplekslerinde çok daha etkin olmaktadır.

LVIC-S sanayisi, tüm AB kimya sanayisi sektörünün temel direklerinden biridir ve bu, görece yavaş büyüme hızıyla nitelendirilen bir şekilde olgunluğa erişmiş sanayi olmadan, tüm ekonominin temel ihtiyaçlarını karşılamak imkansız olurdu.

Aşağıdaki tabloda, Avrupa’nın temel LVIC-S sanayisi üretim ölçeği sunulmaktadır:

LVIC-S ürünü	AB kapasitesi	Dünyadaki payı	Tesis sayısı	Kapasite aralığı
Soda külü	7700 kt/yıl	%18	14	160 - 1020 kt/yıl
Titanyum dioksit	1500 kt/yıl	%37	20	30 - 130 kt/yıl
Karbon siyahı	1700 kt/yıl	%21	22	10 - 120 kt/yıl
Sentetik amorf silika	620 kt/yıl	%30	18	12 - 100 kt/yıl
İnorganik fosfatlar	3000 kt/yıl (*)	%48	26 (**)	30 - 165 kt/yıl (***)
(*) Yaklaşık veriler; (**) Deterjan, gıda ve yem sınıfı fosfat tesisleri; (***) Deterjan sınıfı fosfatlarda				

Belirlenen toplam 100 temel LVIC-S tesisinden 21’i Almanya, 10’u Birleşik Krallık, 9’u Fransa, 7’si İspanya, 6’sı Hollanda, 5’i ise sırasıyla Belçika, İtalya ve Polonya’dadır. Avusturya, Çek Cumhuriyeti, Finlandiya, Macaristan, Norveç, Portekiz, Slovenya ve İsveç’in her birindeki temel ürün tesisi sayısı 5’in altındadır. Danimarka, Yunanistan, İrlanda, Lüksemburg, Slovakya, Litvanya, Letonya ve Estonya, temel LVIC-S sanayisi seviyesinde temsil edilmemektedir.

Ayrıca, AB-25’te seçili örnek LVIC-S ürünlerinin üretimi için 300’ün üzerinde tesis olduğu bildirilmektedir ve çok geniş kapasite aralığına sahip ve birçok üretim prosesi kullanan 400 civarında tesisin AB LVIC-S sanayisi ile ilişkilendirildiği kabul edilebilir.

2. Bölüm - Soda külü

Soda külü, cam, deterjan ve kimya sanayileri için temel hammaddeyi oluşturmaktadır ve bu niteliğiyle Avrupa ve küresel imalat çerçevesinde stratejik önemdedir.

Avrupa'da trona yatakları bulunmadığından, AB'de soda külü imalatı neredeyse tamamen, gereken nitelikte yerel olarak elde edilebilen tuzlu su ve kireçtaşı kullanılarak Solvay işlemi ile gerçekleştirilmektedir. Solvay işlemi, 19. yüzyılda geliştirilmiştir ve Avrupa'nın ilk soda külü tesislerinin tarihi o döneme kadar uzanmaktadır. Tesislerin tamamı teknoloji yükseltmelerini uygulamak için birçok kez modernizasyon ve iyileştirmeden geçirilmiş ve pazar talebini karşılamak için kapasiteleri artırılmıştır.

Avrupa soda külü kapasiteleri yılda 15 milyon tonun üzerinde olup bunun yarısı AB-25'tedir. *-+Birçok yerde, soda külü tesisleri, ilgili rafine sodyum bikarbonat tesislerini içermektedir.

Seçili hammaddelerin niteliği ve üretim tesislerinin coğrafi konumu, atıkların bileşim, miktar ve arıtımı üzerinde doğrudan etkili olmaktadır. Solvay prosesinin başlıca çevresel etkilerini, CO₂'nin atmosferik emisyonları ve prosesin damıtma aşamasından çıkan atık sularla bağlantılı sulu emisyonlar oluşturmaktadır.

Bazı yerlerde - uzun süreli soda külü işlemleri ile arıtma sonrası sıvı çamurun (hammaddelerden kaynaklanan ağır metaller dahil inorganik klorürler, karbonatlar, sülfatlar, alkali, amonyak ve askıda katı maddeler) miktarı ve bileşiminden dolayı - arıtma sonrası atığının bertarafı doğru şekilde yönetilmezse önemli bir çevre sorununa dönüşmektedir.

Arıtma sonrası sıvı çamurun tam dispersiyon için doğrudan su ortamına verildiği gibi (çoğunlukla deniz kıyısında yer alan soda külü tesisleri) - sıvı/katı ayırma işlemi yapılarak (çoğunlukla denize kıyısı olmayan yerlerdeki soda külü tesisleri) - çıkan temiz sıvı alıcı su ortamına verilmektedir.

Solvay prosesi ile soda külü üretimi için MET belirlenirken, sektöre yönelik olarak aşağıdaki temel çevresel konular belirlenmiştir:

- Kontrol edilmesi güç kimyasal denge sınırlamalarından dolayı, Solvay prosesinin, soda külü üretiminin çevre üzerindeki doğrudan etkisini içeren sınırlı malzeme verimliliği
- Soda külü üretiminin çevre üzerindeki genel etkisi için başta kireçtaşı olmak üzere kullanılan hammaddelerin (ağır metal içeriği dahil) kalitesinin etkisi
- Prosesten su ortamına verilen atıksuların görece yüksek miktarı
- Soda külü üretim yerlerinin tamamında, hammaddelerden kaynaklanan ağır metaller dahil atıksulardaki askıda katı madde yükü ve bu maddelerin atıksulardan ayrıştırılması konusundaki sınırlı olanaklar. En iyi yönetim seçeneği yerel koşullara bağlı olmakla birlikte, birçok yerde askı katı madde ayırma işlemi yapılmadan toplam dispersiyon kullanılmaktadır.

AB-25'te Solvay prosesine dayalı soda külü tesisleri için 13 MET sonucu belirlenmiştir. Aşağıda soda külü sanayisi sektöründe çevresel iyileştirme etkenlerini gösteren kabul edilmiş MET sonuçları örnekleri verilmektedir (tüm MET rakamları yıllık ortalamayla ilgilidir).

MET 2

Kaliteli kireçtaşının mevcut olmadığı (örneğin karbonat içeriği düşük kireçtaşı, kötü yanma özellikleri ve taş ufalanabilirliği) tesisler için, üretilen soda külü tonu başına 1,8 tona kadar kireçtaşı tüketimi savunulabilirse de tesis girişinde soda külü tonu başına 1,1 - 1,5 ton aralığında toplam kireçtaşı tüketimi.

MET 3

Aşağıdakiler dahil olmak üzere uygun nitelikte kireçtaşı seçimi:

- Tercihen %95 – 99 (düşük $MgCO_3$, SiO_2 , SO_3 ve $Al_2O_3+Fe_2O_3$ içeriği) aralığında yüksek $CaCO_3$ içeriği
- Proseste ihtiyaç duyulan uygun fiziksel kireçtaşı özellikleri (tane boyu, sertlik, gözeneklilik, yanma özellikleri)
- Satın alınan veya mevcut durumda kullanılan kuruluşun kendi yatağından alınan kireçtaşındaki ağır metallerin (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb ve Zn) sınırlı içeriği.

$CaCO_3$ içeriğinin %85-95 olduğu düşük tenörlü kireçtaşı yatağının kullanıldığı ve kaliteli diğer kireçtaşlarının hazır şekilde mevcut olmadığı durumlarda, düşük $MgCO_3$, SiO_2 , SO_3 ve $Al_2O_3+Fe_2O_3$ içeriği elde edilememektedir.

MET 5

Prosesten kaynaklanan CO_2 emisyonlarını üretilen soda külü tonu başına 0,2 – 0,4 ton %100 CO_2 aralığında tutmak amacıyla, soda külü tesisinin optimize edilmiş işletimi (tesiste soda külünün rafine sodyum bikarbonatla entegre üretimi, çok daha düşük emisyon seviyelerini verebilmektedir).

MET 8

Üretilen soda külü tonu başına 8,5 – 10,7 m³ aralığında, damıtma ünitesinden akarsuya verilen atıksu miktarı.

MET 10

Soda külü üretiminden su ortamına verilen atıksuların (içeriğinde askı katı maddeler ve ilgili ağır metaller bulunan) etkisiyle ilgili olarak:

- A. Nihai deşarjın deniz ortamına (yerel mülahazalara bağlı olarak denize veya gel-git etkisi altındaki nehir ağzına) yapıldığı yerlerde, çökelen katıların yerel birikimini önleyerek söz konusu katıların dağılımını sağlamak ve her halükarda, hammadde seçimi yoluyla, ağır metal deşarjını en aza indirmek.
- B. Nihai deşarjın tatlı su ortamına yapıldığı yerlerde:

Aşağıdaki tekniklerin en az birini kullanarak ağır metallerin emisyonunu en aza indirmek için:

- Uygun hammadde seçimi
- Atıksulardan kaba katıların giderimi
- Depolama/ dispersiyon - çökeltme havuzları
- Depolama/ dispersiyon - yeraltı bertarafı

Alıcı su ortamının özelliklerine bağlı olarak, aşağıdaki tekniklerin en az birini kullanarak askıda katı maddelerin emisyonunu en aza indirmek:

- Uygun hammadde seçimi
- Atıksulardan kaba katıların giderimi
- Depolama/ dispersiyon - çökeltme havuzları
- Depolama/ dispersiyon - yeraltı bertarafı

3. Bölüm - Titanyum dioksit

Titanyum dioksit ile ilgili 3. Bölüm’de, TiO_2 pigmentleri imalatında kullanılan, aşağıda belirtilen tamamen farklı iki proses sunulmaktadır:

- Klorür prosesi (kesintisiz proses işlemleri - klor envanteri dahil) ve
- Sülfat prosesi (kesikli proses işlemleri - kullanılmış sülfürik asit kullanımı dahil).

Bu nedenle, 3. Bölüm’de aşağıda belirtilen temel konular bütünlüklü bir şekilde ele alınmaktadır:

- Madde 3.1 – Titanyum dioksit sanayisi ile ilgili genel bilgiler
- Madde 3.2 – Titanyum dioksit – klor prosesi
- Madde 3.3 – Titanyum dioksit - sülfat prosesi
- Madde 3.4 – Klorür ve sülfat prosesleri karşılaştırması
- Madde 3.5 – Titanyum dioksit üretimi için Mevcut En İyi Teknikler.

Titanyum dioksit sanayisi son birkaç on yıllık dönemde dinamik olarak gelişmiştir. Titanyum dioksit sanayisi, AB’de yılda yaklaşık 1,5 milyon ton titanyum dioksidin üretildiği küresel bir sanayidir. Bu üretimin yaklaşık %30’u klor prosesi, geri kalanı ise sülfat prosesi ile gerçekleştirilmektedir.

Son 20 yılda, Avrupa TiO_2 sanayisi çevresel iyileştirme alanında yaklaşık 1400 milyon avro yatırım yapmıştır. Bu harcama 1970’lerde başlamış, TiO_2 sanayisi için, bu sanayinin uyması gereken minimum çevre performansı standartlarını öngören 78/176/EEC, 82/883/EEC ve 92/112/EEC sayılı TiO_2 Uyumlaştırma Direktifleri sonucunda artmıştır. Bu yatırımın çoğu sülfat prosesine yapılmıştır ve AB TiO_2 sanayisi, çevresel olarak modern sülfat ve klorür prosesi arasında çok az fark olduğunu düşünmektedir.

Bununla beraber, klorür prosesi ile ilgili 12- MET’in Belirlenmesinde Dikkate Alınacak Teknikler ve sülfat prosesi ile ilgili 13- MET’in Belirlenmesinde Dikkate Alınacak Teknikler’in analizi sonrasında, bu dokümanda yer alan tespitler AB’deki yeni TiO_2 tesislerinin, daha iyi enerji verimliliği sunduğundan klorür prosesi yolunu tercih etme olasılıklarının daha yüksek olduğu yönündedir.

Düşük klor envanterinin korunması ve klor ve titanyum tetraklor taşınmasıyla ilişkili çevresel tehlikeleri azaltmaya dönük önlemlere tabi olarak (SEVESO II Direktifi - tehlikeli maddeleri içeren büyük kaza tehlikelerinin kontrolü hakkında 96/82/EC sayılı Konsey Direktifi), AB’deki genel çevresel etki bakımından klorür prosesi daha tercih edildir. Bununla beraber, TiO_2 hammadde kullanılabilirliği ve Yaşam Döngüsü Analizi tespitleri dikkate alındığında, fiili olarak bu proses yollarından hiçbirisi MET olarak seçilmemektedir ve bu dokümanda her iki prosesle ilgili sonuçlar paralel olarak sunulmaktadır.

Titanyum dioksit üretimi için MET belirlenirken, sektöre yönelik olarak aşağıdaki temel çevresel konular belirlenmiştir:

- Titanyum dioksit üretimi öncesinde titanyum cevherlerinin iyileştirilmesinden dolayı AB dışındaki çevresel etki
- Klorür prosesi yolunda klor envanteriyle ilgili önlemler
- Sülfat prosesi yolunda kullanılmış arhidrolitik sülfürik asit kullanımı için benimsenen önlemler
- Özellikle sülfat prosesi olmak üzere her iki yolda önemli miktarda enerji kullanımı.

Titanyum dioksit üretiminde, %44 - 96 TiO_2 içeriği aralığında farklı hammaddeler kullanılmaktadır. Klorür prosesi için, doğal TiO_2 cevherleri veya sentetik TiO_2 hammaddeleri seçilirken, sülfat prosesi için titanyum cürufu ve ilmenit seçilebilmekte ve ayrı olarak veya harman şeklinde kullanılabilir. Bu nedenle, hem klorür hem sülfat prosesinde, TiO_2 sanayisi için ana MET sonucu, hammadde ve enerji tüketimini azaltmak, atık üretimini azaltmak ve TiO_2 tesis sahasında çevresel yükü en aza indirmek için zararlı katışkıların mümkün olan en düşük seviyesi ile, örneğin LCA mülahazaları temelinde maliyet etkin hammadde seçimiyle ilgili olmaktadır.

Bu ana MET'in uygulanması, TiO_2 tesis sahası öncülündeki çevresel etkilerle (cevher madenciliği ve iyileştirme) ilgilidir, bu nedenle, bir bütün olarak daha yüksek genel çevre koruma seviyesi elde etmek için, her bir TiO_2 hammadde seçiminde entegre yaklaşım ve iyi sanayi uygulaması uygulanmalıdır.

Bildirilen tüketim ve emisyon değerleri, 1 ton TiO_2 pigmenti bakımından verilmektedir ancak, üretilen pigmentlerdeki TiO_2 içeriği değişiklik gösterdiği ve 1- %100 saf TiO_2 başına veri mevcut olmadığından, titanyum dioksit üretimi ile ilgili nicel MET sonuçları elde etmek güç olmaktadır. Bununla beraber, aşağıda belirtildiği şekilde, her iki proses yolunda enerji tüketimi ile ilgili iki nicel MET sonucu elde edilmiştir.

Klorür prosesi, MET 13

Enerji kullanımı büyük ölçüde son ürünün özelliklerine bağlı olmak üzere, toplam enerjinin çoğunluğunun bitim işlemleri bölümünde harcandığı (10 – 15 GJ/t TiO_2 pigmenti aralığında) dikkate alınarak, klorür prosesinde toplam enerji verimliliğini 17 – 25 GJ/t TiO_2 pigmenti aralığına yükseltmek (tam kapasitede çalıştırılan tesislerde). Müşteri spesifikasyonunda son pigment ürününde daha ince tane boyu istenmesi halinde yaş işlem ve bitim işlemlerinde enerjinin artırılması gerekir.

Sülfat prosesi, MET 17

Sülfat prosesinde toplam enerji verimliliğini 23 – 41 GJ/t TiO_2 pigmenti aralığına (tam kapasitede çalıştırılan tesislerde) ve buradan aşağıdaki aralıklara yükseltmek için:

- 1) Sülfürik asit nötralizasyonunu içeren proste 23 – 29 GJ/t TiO_2 pigmenti
- 2) Sülfürik asit yeniden yoğunlaştırılmasını içeren proste 33 – 41 GJ/t TiO_2 pigmenti.

Asit nötralizasyonu ve/veya asit yeniden yoğunlaştırılması için AB TiO_2 sanayisi genelinde kullanılan farklı sistem kombinasyonları dikkate alındığında, yukarıda 1) ve 2) no'lu maddede belirtilen uç aralıklar yalnızca ilgili TiO_2 tesisindeki toplam enerji verimliliğinin tahmini için gösterge seviyeler olarak geçerli olmaktadır.

Ayrıca, enerji kullanımı büyük ölçüde son ürünün özelliklerine bağlı olmak üzere, bitim işlemleri bölümünün toplam enerjinin büyük bölümünü (10 – 15 GJ/t TiO_2 pigmenti aralığında) kullandığı unutulmamalıdır. Müşteri spesifikasyonunda son pigment ürününde daha ince tane boyu istenmesi halinde bitim işlemlerinde enerjinin artırılması gerekir. Sıvı atık akımlarından artan sülfat giderimi, daha yüksek enerji kullanımını gerektirmektedir.

Son olarak, okuyucu bu dokümanda her iki proses yolunda da suya verilen ağır metal emisyonlarıyla ilgili MET ile ilişkili emisyon seviyeleri (MET-İES) başta olmak üzere, havaya ve suya verilen MET-İES'in elde edildiğini dikkat etmelidir.

4. Bölüm - Karbon siyahı

Dünya karbon siyahı tüketiminin yaklaşık %65'i, araç lastiği ve araç lastiği ürünleri üretiminde kullanılmaktadır. Üretimin yaklaşık %30'u diğer kauçuk ürünlerine gitmekte, geri kalanı ise plastik maddeler, matbaa mürekkebi, boya, kağıt ve çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır.

Günümüzde, küresel kurulu güç, dünya genelinde yaklaşık yılda altı milyon ton karbon siyahı talebi ile yaklaşık yılda sekiz milyon tondur. Bu miktar 35 ülkede bulunan 150'den fazla karbon siyahı tesisi tarafından üretilmekte, bunun yılda 1,7 milyon tonluk bölümünün üretimi AB-25'te, Üye Devletler'in on ikisinde yer alan 22 tesiste gerçekleşmektedir,

Gaz veya sıvı hidrokarbon karışımları, karbon siyahının endüstriyel üretimi için tercih edilebilir olan hammaddeleri temsil etmektedir. Alifatik hidrokarbonlar, aromatik hidrokarbonlara göre daha az verimli olduğundan, esas olarak aromatik hidrokarbonlar kullanılmaktadır.

Karbon siyahı hammaddesinin kükürt içeriği, Avrupa karbon siyahı tesislerinin çevresel etkisinin değerlendirilmesinde kilit önemdedir.

Günümüzde en önemli proses, fırın siyahı prosesidir. Bu proses, dünya genelinde karbon siyahı üretiminin %95'inden fazlasına karşılık gelmektedir. Günümüzde, neredeyse tüm kauçuk sınıfları ve pigment sınıfı karbon siyahlarının önemli bir bölümü, fırın siyahı prosesıyla üretilmektedir. Bu, kesintisiz proses olup avantajları, diğer proseslere göre çok esnek olması ve daha tasarruflu olmasıdır. Tipik üretim hızı, modern bir fırın siyahı reaktörü için yaklaşık 2000 kg/s'dir.

Karbon siyahı sanayisi için MET belirlenirken, aşağıdaki temel çevresel konular dikkate alınmıştır:

- Avrupa karbon siyahı sanayisinin, en yüksek verim ve çevre üzerinde daha az etki ile sonuçlanan yüksek karbon/hidrojen oranı ve yüksek aromatik içerikle birlikte petrokimyasal ve karbokimyasal hammadde bulunabilirliğine bağlılığı
- Karbon siyahı üretiminde kullanılan hammaddenin kükürt içeriği ve bunun havaya verilen SO_x emisyonları üzerindeki etkisi
- Avrupa karbon siyahı sanayisinde kullanılan, en önemli karakteristik çevresel özellikleri yüksek enerji yoğunluğu ve havaya verilen NO_x, SO_x ve toz emisyonları olan, yüksek tesis işlem hacmine olanak tanıyan modern fırın prosesi
- AB-25 karbon siyahı üretiminin çevre üzerindeki etkisini azaltmak amacıyla, havaya verilen NO_x, SO_x ve toz emisyonlarının azaltılmasına dönük muhtemel boru sonu (end-of-pipe) önlemlerinin izlediği, ana NO_x ve SO_x indirgemesi dahil, prosese entegre önlemler ve enerji geri kazanımıyla birlikte kuyruk gazı yakma.

AB-25 fırın prosesine dayalı karbon siyahı tesisleri için, düşük kükürtlü hammadde kullanımı, filtrelenen kuyruk gazı karbon siyahı içeriği, alevlenme, NO_x emisyonları ve toz emisyonları dahil birçok ayrı MET sonucu belirlenmiştir.

Bunlardan, nihai olarak aşağıda belirtilen MET sonucunu elde etmek için karbon siyahı hammaddesi kükürt içeriği ile ilgili MET'in belirlenmesindeki işlem sırası en açıklayıcı olandır.

MET 1

Düşük kükürtlü hammadde kullanmak: Yıllık ortalama olarak %0,5 - 1,5 aralığında kükürt içeriğine sahip düşük kükürtlü birincil hammadde kullanımı. MET ile ilişkili karşılık gelen belirli emisyon seviyesi, yıllık ortalama olarak, üretilen kauçuk sınıfı karbon siyahı tonu başına 10 – 50 kg SO_x'tir (SO₂ olarak). Bu seviyeler, ikincil hammaddenin doğal gaz olduğu varsayılarak elde edilmektedir. Diğer sıvı veya gazlı hidrokarbonlar da kullanılabilir.

Özel sınıf karbon siyahı (yüksek yüzey pigmentli siyahlar) üretiminde, daha yüksek emisyon seviyeleri beklenmektedir.

5. Bölüm – Sentetik amorf silika

Sentetik amorf silika, termal proses (klorosilanların yüksek sıcaklıklı hidrolizi - pirojenik silika) veya yaş proses (su camı çözeltisinin asitlerle birlikte çöktürülmesi - çöktürülmüş silika ve silika jel) ile üretilmekte ve sentetik reçineler, plastik maddeler, kauçuk, kozmetik, beslenme maddeleri ve ilaçlar, dolgular veya topaklanma önleyici maddeler gibi çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır.

Sentetik amorf silika sanayisi için MET belirlenirken, aşağıdaki temel çevresel konular dikkate alınmıştır:

- Sentetik amorf pirojenik silika üretiminde, temel çevresel konuyu, atık gazdan hidrojen klorür gideriminin ve nihai olarak, atık gazdan boru sonu artık klor yıkama tekniği kullanımının ve sodyum klorür elde etmek için, ortaya çıkan sodyum hipoklorit akımının hidrojen peroksit veya katalitik dönüştürüm ile işlenmesinin izlediği proses entegre önlemler (hidrojen enjeksiyonu, metan ve hidrojen enjeksiyonu, yakma) uygulayarak klor emisyonunun azaltılması oluşturmaktadır.
- Sentetik amorf çöktürülmüş silika ve silika jel üretiminde, en önemli çevresel konuyu, enerji tasarrufu sağlamak ve havaya verilen ilgili CO₂, SO_x ve NO_x emisyonlarının azaltmak için sıvı/katı ayırma işlemi ve silika kurutma tekniklerinin uygun seçimi ve entegrasyonu oluşturmaktadır.

6. Bölüm - İnorganik fosfatlar

Bu dokümanda, üç inorganik fosfat grubu üretimi ele alınmaktadır:

- Sodyum tripolifosfat (STPP) başta olmak üzere deterjan fosfatları
- Sodyum tripolifosfat (STPP) başta olmak üzere gıda fosfatları (insan tüketimine yönelik gıda veya farmasötik içerikler)
- Dikalsiyum fosfat (DCP) başta olmak üzere yem fosfatları (hayvan yemi takviyeleri)

İnorganik fosfat sanayisi sektörü için MET belirlenirken, aşağıdaki temel çevresel konular dikkate alınmıştır:

- İnorganik fosfatlar, fosfat kayasından elde edilir ve kayanın niteliğine ve kullanılan ara fosforik asidin ön işlemine (saflaştırma) bağlı olarak, çevre üzerindeki etkisi değişir. Ayrıca, büyük oranda çapraz ortam etkileri değişiklik gösterir. Gübre dışı sınıf yaş fosforik asit saflaştırması ile ilgili veriler çok sınırlı olduğundan (bu proses aşaması bu dokümanın kapsamı dışındadır) ayrıntılı karşılaştırmalar zordur
- Yeşil fosforik asit yoluna dayalı deterjan sınıfı STPP için, iki ana çevresel prosesle ilgili konu belirlenebilmektedir: prosesin yaş aşamasında - kullanılan hammaddelerden kaynaklanan alçıtaşı kekleri ve diğer katışkılar - prosesin kuru aşamasında - flor, P₂O₅ damlacıkları ve STPP tozu emisyonları - üretilir
- Saflaştırılmış gübre dışı sınıf yaş fosforik aside dayalı gıda ve deterjan sınıfı STPP için, ana çevresel etki, yaş asit saflaştırma aşamasının öncülünde söz konusu olmaktadır. STPP prosesinin kuru aşamasında, temel konuları yine flor, P₂O₅ damlacıkları ve toz emisyonları oluşturur
- Saflaştırılmış gübre dışı sınıf yaş fosforik aside dayalı fosforik asit yolunda yem sınıfı DCP için, ana çevresel etki, yaş asit saflaştırma aşamasının öncülünde söz konusu olmaktadır. DCP prosesinin kuru aşamasında, temel konuları havaya verilen toz ve suya verilen fosfor emisyonları oluşturmaktadır. Hidroklorik asit yoluna gelince, temel konuları havaya verilen toz ve HCl, suya verilen fosfor ve karaya verilen katı atıkları emisyonları oluşturmaktadır.

7. Bölüm - Seçili örnek LVIC-S ürünleri

7. Bölüm’de, bu dokümanda temel LVIC-S ürünlerine göre çok ayrıntılı olmayarak ele alınan toplam 17 seçili örnek LVIC-S ürün yer almaktadır.

Yönetici Özeti bölümü metninin sınırlamaları ve 240 sayfayı aşan 7. Bölüm’ün boyutu dikkate alındığında, bu bölümde seçili örnek LVIC-S ürünlerinin üretiminde uygulanan proses yolları, analiz edilen MET’in Belirlenmesinde Dikkate Alınacak Teknikler ve elde edilen ayrıntılı MET sonuçlarının tamamı ile ilgili kısa bir yorum yapmak dahi mümkün olmamaktadır.

Bununla beraber, seçili örnek ürünler için MET belirlenirken, toplam 126 Mevcut En İyi Teknik belirlendiği unutulmamalıdır.

Söz konusu 17 LVIC-S ürünü için MET tekliflerindeki ortak özellikler belirlenmeye çalışılmıştır ancak, toz toplamaya ilişkin azaltım teknikleriyle ilgili bazı benzerliklerin dışında, bu grupta herhangi bir başka ortak MET sonucu belirlenmemiştir.

8. Bölüm - LVIC-S sanayisinde uygulanan ortak azaltım önlemleri

MET belirlenirken dikkate alınması gereken EKÖK Direktifi Ek IV mülahazaları izlenerek 8. Bölüm’de, havaya verilen emisyon kaynakları, havaya verilen emisyonların azaltılması için mevcut teknikler ayrıca, suya verilen emisyonlar ve LVIC-S sanayisindeki katı atık emisyonları hakkında bilgiler sunulmaktadır. Bunu, çevre yönetimi araçlarının tanımı ve nihai olarak, çevre yönetimi için Mevcut En İyi Teknik ile ilgili sonuç izlemektedir. 8. Bölüm’le yakından ilgili olan Ek 3’te ise LVIC-S sanayisinde teknoloji kullanımı, tesis tasarımı, bakım, işletim, çevre koruma ve devre dışı bırakma ile ilgili iyi çevre uygulamaları (GEP) sunulmaktadır.

9. Bölüm - LVIC-S sanayisindeki yeni teknikler

Mevcut durumda, LVIC-S sanayisindeki mevcut teknikler incelendiğinde, yeni teknikler hakkında az bilgi bulunduğu görülmektedir. Bu dokümanda tanımlanan yenilikler ve yeni teknikler, soda külü üretimi, titanyum dioksit, karbon siyahı ve silikon karbür ile ilgilidir.

10. Bölüm – Son Sözler

Son Sözler bölümü, LVIC-S açılış toplantısı ile ilgili arka plan bilgileri, bu dokümanın hazırlanmasındaki ara hedefler ve proses bölümleri olan 2. - 7. Bölüm ile ilgili MET teklifleri ve LVIC-S sanayisi ile ilgili genel MET teklifleri konusunda ulaşılan uzlaşma derecesi sunulmaktadır. LVIC-S hakkında daha fazla araştırma bilgi toplama ve nihai olarak, bu dokümanın güncellenmesiyle ilgili öneriler verilmektedir.

Avrupa Komisyonu, Araştırma ve Teknolojik Kalkınma (RTD) programları yoluyla, temiz teknolojiler ve yönetim stratejilerini ele alan bir dizi proje başlatmakta ve desteklemektedir. Olasılıkla bu projeler gelecekteki MET-REF gözden geçirmelerine yararlı bir katkıda bulunabilecektir. Bu nedenle okuyucular, bu belgenin (ayrıca bakınız bu belgenin Önsöz bölümü) kapsamıyla ilgili herhangi bir araştırma sonucunu Avrupa EKÖK Ofisi’ne bildirmeye davet edilmektedir.

ÖNSÖZ

1. Bu dokümanın durumu

Aksi belirtilmedikçe, bu dokümanda Direktif'e yapılan atıflar, entegre kirlilik önleme ve kontrolü hakkındaki 96/61/EC sayılı Konsey Direktifi anlamındadır. Direktif, işyeri sağlığı ve güvenliğiyle ilgili Topluluk hükümlerine halel getirmeksizin geçerli olduğundan, ilgili konuda bu doküman da aynı şekilde geçerlidir.

Bu doküman, AB Üye Devletleri ve ilgili sanayiler arasındaki, mevcut en iyi teknikler (MET), ilgili izleme ve bu alanlardaki gelişmelere ilişkin bilgi değişimi sonuçlarını sunan bir dizinin parçasını oluşturmaktadır. Bu doküman, Avrupa Komisyonu tarafından Direktif'in 16(2) no'lu maddesi uyarınca yayınlanmıştır, bu nedenle, mevcut en iyi teknikler belirlenirken Direktif'in Ek IV'üne uygun olarak dikkate alınmalıdır.

2. EKÖK Direktifi'ndeki ilgili yasal yükümlülükler ve MET'in tanımı

Bu dokümanın hazırlandığı yasal bağlamı anlaması için okuyucuya yardımcı olmak amacıyla, EKÖK Direktifi'nin, "mevcut en iyi teknikler" teriminin tanımını dahil en ilgili hükümlerinden bazıları bu önsözde tanımlanmaktadır. Bu tanım kaçınılmaz olarak eksiktir ve yalnızca bilgi amaçlı olarak verilmektedir. Herhangi bir yasal değeri yoktur ve Direktif'in fiili hükümlerini hiçbir şekilde değiştirmemekte veya bu hükümlere halel getirmemektedir.

Direktif'in amacı, Direktif'in Ek I'inde sayılan faaliyetlerden kaynaklanan entegre kirlilik önleme ve kontrolü sağlayarak, bir bütün olarak yüksek düzeyli çevre korumasının elde edilmesidir. Direktif'in yasal dayanağı, çevre koruma ile ilgilidir. Ayrıca, Direktif'in uygulamasında, Topluluk sanayisinin rekabet edebilirliği gibi diğer Topluluk hedefleri dikkate alınarak, sürdürülebilir kalkınmaya katkı sağlanmalıdır.

Daha özel olarak, Direktif belli endüstriyel tesis kategorileri için hem işletmeciler hem düzenleyicilerin tesisin kirliletme ve tüketim potansiyeli hakkında bütünlüklü genel bir bakışa sahip olmasını gerektiren bir izin sistemi öngörmektedir. Söz konusu entegre yaklaşımın genel amacı, bir bütün olarak yüksek düzeyli çevre korumasının sağlanması için endüstriyel proseslerin yönetim ve kontrolünün iyileştirilmesi olmalıdır. Bu yaklaşımın merkezinde, 3. maddede verilen, işletmecilerin özellikle çevre performanslarını iyileştirmelerini sağlayacak mevcut en iyi teknikleri uygulayarak kirliliğe karşı tüm uygun önleyici önlemleri almaları gerektiği genel prensibi yer almaktadır.

Direktif'in 2(11) no'lu maddesinde "mevcut iyi teknikler" terimi faaliyetlerin ve bu faaliyetlerin, prensipte emisyonları ve bir bütün olarak çevre üzerindeki etkiyi önlemek ve bu yapılamıyorsa genellikle azaltmak üzere tasarlanan emisyon sınır değerleri için dayanak oluşturmak amacıyla belirli tekniklerin pratik uygunluğunu gösteren uygulama yöntemlerin geliştirilmesindeki en etkin ve ileri aşama olarak tanımlanmaktadır. 2(11) no'lu maddede bu tanım aşağıdaki şekilde açıklanmaya devam etmektedir:

"Teknikler", hem kullanılan teknoloji hem tesisin tasarlanma, yapılma, bakım ve işletim ve devreye alma şeklini içerir.

"Mevcut" teknikler, işletmeci için makul erişilebilirlikte oldukları sürece, ilgili sanayi sektöründe ekonomik ve teknik olarak uygulanabilir koşullarda, maliyet ve avantajlar, tekniklerin ilgili Üye Devlet'te kullanılıp kullanılmadığı veya üretilip üretilmediği dikkate alınarak uygulamaya izin veren bir ölçekte geliştirilen tekniklerdir.

"En iyi", bir bütün olarak yüksek genel çevre koruma düzeyi elde edilmesinde en etkin olan anlamına gelir.

Ayrıca, Direktif'in Ek IV'ü, bir önlemin olası maliyet ve faydaları ile önlem ve önleme ilkelerini akılda tutarak genellikle veya belirli durumlarda mevcut en iyi teknikleri belirlerken dikkate alınacak mülahazaların listesini içermektedir. Bu mülahazalar, Komisyon tarafından 16(2) no'lu madde uyarınca yayınlanan bilgileri kapsamaktadır.

İzin düzenlemekle sorumlu yetkili makamlar, iznin koşullarını belirlerken 3. maddede düzenlenen genel ilkeleri dikkate almak durumundadır. Bu koşullar, uygun olduğu yerlerde eşdeğer parametreler veya teknik önlemlerle desteklenen ya da ikame edilen emisyon sınır değerlerini kapsamalıdır. Direktif'in 9(4) no'lu maddesine göre, bu emisyon sınır değerleri, eşdeğer parametreler ve teknik önlemler, çevre kalite standartlarına uygunluk konusuna hanel getirmeksizin, herhangi bir teknik veya belirli teknolojinin kullanımını öngörmeden ancak, ilgili tesisin teknik özellikleri, coğrafi konumu ve yerel çevre koşullarını dikkate alarak mevcut en iyi tekniklere dayanmalıdır. Her durumda, izin koşulları, uzun mesafeli veya sınır aşırı kirliliğin en aza indirilmesi hakkındaki hükümleri kapsamalı ve bir bütün olarak yüksek düzeyli çevre koruma sağlamalıdır.

Direktif'in 11. maddesine göre, Üye Devletler, yetkili makamların mevcut en iyi tekniklerdeki gelişmeleri takip etmesi veya bu konuda bilgili olmasını sağlamakla yükümlüdür.

3. Bu dokümanın amacı

Direktif'in 16(2) no'lu maddesi gereğince Komisyon, Üye Devletler ile ilgili sanayiler arasında mevcut en iyi teknikler, ilgili izleme ve bu tekniklerdeki gelişmelere ilişkin bilgi değişimi düzenlemek ve bu bilgi değişiminin sonuçlarını yayınlamakla yükümlüdür.

Bilgi değişiminin amacı, Direktif'in "mevcut en iyi teknikler hakkında Topluluk seviyesinde bilgi gelişimi ve değişimi, Topluluk'taki teknolojik dengesizliklerin yeniden giderilmesine yardımcı olacak, Topluluk'ta kullanılan sınır değerler ve tekniklerin dünya genelinde yayılmasını sağlayacak ve bu Direktif'in etkin bir şekilde uygulanmasında Üye Devletler'e yardımcı olacaktır" şeklinde düzenlemeyi içeren 25 no'lu beyanında verilmektedir.

Komisyon (Çevre Genel Müdürlüğü) tarafından, 16(2) no'lu madde kapsamındaki çalışmaya destek olmak amacıyla bir bilgi değişim forumu (IEF) kurulmuş ve IEF şemsiyesi altında çok sayıda teknik çalışma grubu oluşturulmuştur. 16(2) no'lu madde gereğince Üye Devletler ve sanayi hem IEF hem teknik çalışma gruplarında temsil edilmektedir.

Bu doküman dizisinin amacı, 16(2) no'lu madde gereğince gerçekleşen bilgi değişimini doğru bir şekilde yansıtmak ve izin makamı için izin koşullarını belirlerken dikkate alınacak referans bilgileri sağlamaktır. Mevcut en iyi tekniklerle ilgili bilgileri sunarak, bu dokümanlar çevre performansının yönlendirilmesinde değerli araçlar olarak görev görmelidir.

4. Bilgi kaynakları

Bu doküman, özellikle çalışmalarında Komisyon'a yardımcı olmak üzere kurulan grupların uzmanlığı dahil çok sayıda kaynaktan toplanan ve Komisyon birimlerince doğrulanan bilgilerin özetini temsil etmektedir. Tüm katkılar memnuniyetle kabul edilmiştir.

5. Dokümanı anlama ve kullanma

Bu dokümanda verilen bilgilerin, belirli durumlarda MET'in belirlenmesinde girdi olarak kullanılması amaçlanmıştır. MET belirlenirken ve MET temelli izin koşulları düzenlenirken, daima bir bütün olarak yüksek çevre koruma düzeyi elde edilmesi genel hedefi dikkate alınmalıdır.

Önsöz bölümünün geri kalan kısmında, dokümanın her bir bölümünde verilen bilgi türü açıklanmaktadır.

Kapsam bölümünde anahatlarıyla verildiği üzere, bu dokümanın yapısı bir standart MET-REF'e göre farklı bir şekilde oluşturulmuştur. Dokümanda, ilgili sanayi sektörü ve bu sektörde kullanılan endüstriyel proseslerle ilgili genel bilgilerin sunulduğu 1. Bölüm'den sonra beş temel LVIC-S bölümü gelmektedir: 2. Bölüm - Soda külü; 3. Bölüm - Titanyum dioksit (klorür ve sülfat olmak üzere iki farklı titanyum dioksit proses yolunu kapsamaktadır); 4. Bölüm - Karbon siyahı; 5. Bölüm – Sentetik amorf silika ve 6. Bölüm Deterjan, gıda ve yem fosfatları. 7. Bölüm, 17 seçili örnek LVIC-S ile ilgili bilgileri içermektedir. 2. Bölüm - 7. Bölüm'de standart MET-REF maddeleri aşağıdaki şekilde düzenlenmektedir.

- Her bir bölümün 1. ve 2. maddesinde, ilgili sanayi sektörü ve bu sektörde kullanılan endüstriyel proseslerle ilgili genel bilgiler sunulmaktadır.
- 3. maddede, dokümanın hazırlandığı sırada mevcut tesislerin durumunu yansıtan mevcut tüketim ve emisyon seviyeleriyle ilgili veri ve bilgiler sunulmaktadır.
- Her bir bölümün 4. maddesinde, MET ve MET temelli izin koşulları için en ilgili olarak değerlendirilen emisyon azaltım ve diğer teknikler daha ayrıntılı olarak açıklanmaktadır. Bu bilgiler arasında, teknik kullanılarak elde edilebilir olarak kabul edilen tüketim ve emisyon seviyeleri, teknikle ilgili maliyetler ve çapraz ortam konularıyla ilgili bazı düşünceler ve tekniğin, yeni, mevcut, büyük veya küçük tesisler gibi EKÖK izinleri gerektiren muhtelif tesisler için hangi ölçüde geçerli olduğu yer almaktadır. Genellikle eski olarak görülen tekniklere yer verilmemektedir.
- Her bir bölümün 5. maddesinde, teknikler ile genel manada MET ile uyumlu olduğu kabul edilen tüketim ve emisyon seviyeleri sunulmaktadır. Bu nedenle amaç, MET temelli izin koşullarının belirlenmesi veya 9(8) no'lu madde kapsamında genel bağlayıcı kuralların oluşturulmasına yardımcı olacak uygun bir referans noktası olarak kabul edilebilecek tüketim ve emisyon seviyeleriyle ilgili genel emareleri sunmaktır. Bununla beraber, bu dokümanda emisyon sınır değerlerinin önerilmediğini vurgulamak gerekir. Uygun izin koşullarının belirlenmesi, ilgili tesisin teknik özellikleri, coğrafi konumu ve yerel çevre koşulları gibi yerel, sahaya özgü faktörlerin dikkate alınmasını içerecektir. Mevcut tesisler söz konusu olduğunda, bu tesislerin iyileştirilmesinin ekonomik ve teknik işleyebilirliğinin dikkate alınması gerekmektedir. Bir bütün olarak yüksek çevre koruma düzeyi sağlama tekil hedefi dahi sık sık farklı çevresel etki tipleri arasında denge kararlarının verilmesini içerecek ve bu kararlar da sık sık yerel mülahazalardan etkilenecektir.

Bu konulardan bazıları ele alınmaya çalışılsa da bunların tamamının bu dokümanda göz önünde bulundurulması mümkün olmamaktadır. Bu nedenle, her bir bölümün 5. maddesinde sunulan teknik ve seviyelerin mutlaka tüm tesisler için uygun olması gerekmeyecektir. Diğer taraftan, uzun mesafeli veya sınır aşırı kirliliğin en aza indirilmesini kapsayan yüksek çevre koruma düzeyi sağlama yükümlülüğü dolaylı olarak, izin koşullarının tamamen yerel mülahazalar temelinde belirlenemeyeceğini ifade etmektedir. Bu nedenle, bu dokümanda yer alan bilgilerin izin makamları tarafından tamamen dikkate alınması son derece önemlidir.

Mevcut en iyi teknikler zaman içinde değiştiğinden, bu doküman uygun şekilde gözden geçirilerek güncellenecektir. Tüm yorum ve öneriler aşağıdaki adreste Prospektif Teknolojik Araştırmalar Enstitüsü Avrupa EKÖK Ofisi'ne sunulmalıdır:

Avrupa Komisyonu
Prospektif Teknolojik Araştırmalar Enstitüsü, Edificio Expo
C/ Inca Garcilaso s/n
E-41092 Sevilla, İspanya

Telefon: +34 95 4488 284
Faks: +34 95 4488 426
e-posta: JRC-IPTS-EIPPCB@ec.europa.eu Web sitesi:
<http://eippcb.jrc.es>

Büyük Hacimli İnorganik Kimyasallar - Katılar ve Diğerleri (LVIC-S) Sanayisi Hakkında Mevcut En İyi Teknikler Referans Dokümanı

YÖNETİCİ ÖZETİ.....	I
ÖNSÖZ.....	XI
KAPSAM.....	XLI
1 BÜYÜK HACİMLİ İNORGANİK KİMYASALLAR - KATILAR VE DİĞERLERİ (LVIC-S) SANAYİSİ İLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER.....	1
1.1 Avrupa LVIC-S sanayisine genel bakış	1
1.1.1 Avrupa kimya sanayisi sektörü	1
1.1.1.1 Kimya sanayisinin profili	1
1.1.1.2 Uluslararası ticaret	4
1.1.1.3 Kimya sanayisinin profili	4
1.1.1.4 Maliyet ve fiyatlar	6
1.1.1.5 Enerji	6
1.1.1.6 İstihdam	7
1.1.1.7 Yatırım ve Araştırma-Geliştirme (AR-GE)	7
1.1.1.8 Sürdürülebilir gelişme	8
1.1.2 İnorganik bileşikler	10
1.1.3 LVIC-S sanayisinin özellikleri	10
1.1.4 Bu doküman kapsamındaki temel ürünler ile seçili örnek ürünler	14
1.1.4.1 LVIC-S sanayisi bileşikleri arasındaki temel ilişkiler	15
1.1.4.2 Ana kullanım alanları	15
1.1.4.3 Ekonomik boyutlar	15
1.1.5 Avrupa LVIC-S sanayisi üretim ölçeği	16
1.1.5.1 Soda külü	16
1.1.5.2 Titanyum dioksit	16
1.1.5.3 Karbon siyahı	17
1.1.5.4 Sentetik amorf silika	17
1.1.5.5 İnorganik fosfatlar	17
1.1.5.5.1 Deterjan fosfatları	17
1.1.5.6 AB-25 LVIC-S sanayisinin üretim potansiyeli	17
1.1.5.7 AB-25 LVIC-S tesislerinin dağılımı	18
1.2 Temel LVIC-S üretim prosesleri	20
1.2.1 Rafine sodyum bikarbonat ile birlikte soda külü	20
1.2.2 Titanyum dioksit	20
1.2.2.1 Sülfat prosesi	20
1.2.2.2 Klorür prosesi	20
1.2.2.3 Yaş işlem (kaplama)	20
1.2.3 Karbon siyahı	20
1.2.3.1 Artışlem	21
1.2.4 Sentetik amorf silika	21
1.2.4.1 Sentetik amorf pirojenik silika	21
1.2.4.2 Sentetik amorf çöktürülmüş silika	21
1.2.4.3 Silika jel	21
1.2.5 İnorganik deterjan, gıda ve yem fosfatları	21
1.2.5.1 Deterjan ve gıda fosfatları - sodyum tripolifosfat	21
1.2.5.2 Yem fosfatları - dikalsiyum fosfat	22
1.3 LVIC-S sanayisinde çevre konularına genel bakış	22
1.3.1 Ana hammaddeler	22
1.3.2 İkincil hammadde ve enerji	23
1.3.3 Su kullanımı	23
1.3.4 Havaya verilen emisyonlar	23
1.3.5 Suyu verilen emisyonlar	24
1.3.6 Yan ürünler ve katı atıklar	24
1.4 LVIC-S sanayisinde ünite prosesleri ve altyapı	25
1.4.1 LVIC-S sanayisinde ünite prosesleri ve ünite işlemleri	25

1.4.2	Tipik bir LVIC-S üretim tesisinin özellikleri	26
1.4.3	LVIC-S üretim tesisi altyapısı	26
1.4.3.1	Enerji temini	26
1.4.3.2	Soğutma	27
1.4.3.3	Dondurma	28
1.4.3.4	Depolama ve taşıma	28
1.4.3.5	Vakum	28
1.4.3.6	Yardımcı akışkanlar	28
1.5	LVIC-S Sanayisi için Mevcut En İyi Teknikler	29
2	SODA KÜLÜ	31
2.1	Genel bilgiler	31
2.1.1	Giriş	31
2.1.2	Üretim tipine genel bakış	33
2.1.2.1	Solvay prosesi	33
2.1.2.2	Trona ve nahcolite bazlı proses	34
2.1.2.2.1	Trona	34
2.1.2.2.2	Nahcolite	34
2.1.2.3	Nefelin siyemit prosesi	35
2.1.2.4	Kostik soda karbonasyonu	35
2.1.2.5	Kaprolak üretiminin yan ürünü olarak soda külü	35
2.1.3	Sanayi sektörlerindeki kullanımlar	35
2.1.4	Dünya ve Avrupa'daki üretim kapasitesi	36
2.1.4.1	Dünya	36
2.1.4.2	Avrupa Birliği	37
2.1.5	Sosyo-ekonomik boyutlar	39
2.1.5.1	Sosyal bütünleşme - istihdam 39	
2.1.5.2	AB soda külü sanayisinde sermaye yoğunluğu	39
2.1.5.3	Genel ekonomik durum	39
2.1.5.4	Çevre vergileri ve harçları	39
2.1.5.5	İmalat ve işletme maliyeti	40
2.2	Uygulanan proses ve teknikler	41
2.2.1	Solvay prosesi	41
2.2.1.1	Ana kimyasal reaksiyonlar	41
2.2.1.2	Proses adımları	42
2.2.1.2.1	Tuzlu su saflaştırması	43
2.2.1.2.2	Kireç fırınları ve kireçsütü üretimi	43
2.2.1.2.3	Amonyak absorpsiyonu	44
2.2.1.2.4	Sodyum bikarbonatın çöktürülmesi	44
2.2.1.2.5	Sodyum bikarbonatın ana çözeltiden ayrılması	44
2.2.1.2.6	Sodyum bikarbonat kalsinasyonu	45
2.2.1.2.7	Amonyak geri kazanımı	45
2.2.1.3	Ürün depolama ve taşıma	46
2.2.2	Hammadde	46
2.2.2.1	Tuzlu su	46
2.2.2.1.1	Tipik tuzlu su bileşimi	47
2.2.2.2	Kireçtaşı	47
2.2.2.2.1	Tipik kireçtaşı bileşimi	48
2.2.2.3	Kireç fırınında kireçtaşının yakılması için karbon	49
2.2.2.3.1	Tipik kok bileşimi	49
2.2.2.4	Amonyak	49
2.2.2.4.1	Amonyak özellikleri	49
2.2.2.4.2	Amonyak depolanması	49
2.2.2.5	Çeşitli katkı maddeleri	50
2.2.3	Ana çıkan akımlar	50
2.2.4	Proses optimizasyon ve iyileştirme seçenekleri	50
2.2.4.1	Hammadde saflığı	50
2.2.4.1.1	Soda külü üretiminde kullanılan hammaddelerde bulunan ağır metaller	51
2.2.4.2	Hammadde tüketimi	52
2.2.4.3	Enerji	52
2.3	Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri	53
2.3.1	Hammadde	54
2.3.2	Yardımcı girdiler	54

2.3.2.1	Buhar	54
2.3.2.2	Proses suyu.....	55
2.3.2.3	Soğutma suları.....	55
2.3.2.4	Elektrik.....	55
2.3.3	Havaya verilen emisyonlar.....	56
2.3.3.1	Partikül toz	56
2.3.3.2	Karbon dioksit ve karbon monoksit	57
2.3.3.3	Azot oksitler	57
2.3.3.4	Kükürt oksitler	57
2.3.3.5	Amonyak	58
2.3.3.6	Hidrojen sülfür	58
2.3.4	Suya verilen emisyonlar	59
2.3.4.1	Damıtma atıksuyu	59
2.3.4.1.1	Atıksularla deşarj edilen askıda katı maddeler ve ağır metaller	60
2.3.4.1.2	Örnek tesislerin atıksu emisyonları	61
2.3.4.2	Tuzlu su saflaştırması atıksuyu	63
2.3.5	Katı atıklar	63
2.3.5.1	Kireçtaşı ince kısımları	63
2.3.5.2	Söndürücüde geri dönüşümü sağlanamayan taş kırıntıları	63
2.3.6	Eş ürünler	64
2.3.6.1	Kalsiyum klorür	64
2.3.6.2	Rafine sodyum bikarbonat	64
2.3.6.2.1	Arka plan bilgileri	64
2.3.6.2.2	Proses tanımı	65
2.3.6.2.3	Önemli çevresel etki.....	66
2.3.7	Soda külü üretiminde enerji yönetimi	67
2.3.7.1	Ana yakıtların enerji dönüştürümü.....	67
2.3.7.2	Prosesin enerji tasarrufu	68
2.3.7.2.1	Isı geri kazanımı	68
2.3.7.2.2	Enerjinin en aza indirilmesi	68
2.3.8	Havaya verilen emisyonların yönetimi	69
2.3.8.1	Kireçtaşı kalsinasyonu.....	69
2.3.8.1.1	Üretilen kireç fırını gazı miktarı.....	69
2.3.8.1.2	Kireç fırını gazının bileşimi.....	70
2.3.8.2	Ham sodyum bikarbonatın çöktürülmesi.....	71
2.3.8.3	Bikarbonat filtrasyonu.....	72
2.3.8.4	Yoğun soda külü üretimi	72
2.3.8.5	Hafif ve yoğun soda külü taşınması ve depolanması	72
2.3.9	Suya verilen emisyonların azaltılması için uygulanan önlemler	72
2.3.9.1	Amonyak	73
2.3.9.2	Askıda katı maddeler.....	74
2.3.10	Suya verilen emisyonların yönetimi	74
2.3.10.1	Tam dispersiyon	75
2.3.10.1.1	Deniz tahliye ağzları.....	75
2.3.10.1.2	Göl ve nehir deşarjı	75
2.3.10.2	Depolama/dispersiyon	76
2.3.10.2.1	Çökeltme havuzları.....	76
2.3.10.2.2	Yeraltı bertarafı	76
2.3.10.3	Sıvı atık deşarj seçenekleri	76
2.3.10.3.1	Modülasyon havzalarında denkleştirme	76
2.3.10.3.2	pH ayarı	77
2.3.10.4	Yan ürün geri kazanımı ve yeniden kullanımı.....	77
2.3.10.4.1	Damıtma atıksuyunda bulunan çözünmüş CaCl_2	77
2.3.10.4.2	Damıtma atıksuyunda bulunan askıda katı maddeler	77
2.3.10.4.3	Tuzlu su saflaştırma ürünü	78
2.3.11	Katı madde yönetimi	78
2.3.11.1	Kireçtaşı ince kısımları.....	78
2.3.11.2	Büyük yanmamış kireçtaşı parçaları	78
2.4	Mevcut en iyi tekniklerin (MET) belirlenmesinde dikkate alınacak teknikler	79
2.4.1	Soda külü tesislerinin entegre tasarım ve işletimi	80
2.4.2	Ana yakıtların enerji dönüştürümü.....	81
2.4.3	Fazla CO_2 emisyonlarını önlemek için soda külü prosesinin optimizasyonu.....	82
2.4.4	Konsantre CO_2 gazı ve reaktif kireç üretimi için dikey şaftlı fırın.....	84

2.4.5	Ham sodyum bikarbonat santrifüjü - enerji tasarrufu.....	85
2.4.6	Damıtma bölümü amonyak geri kazanımı.....	87
2.4.7	Soda külü üretimi atıksularının yönetimi.....	88
2.4.7.1	Uygun kalitede kireçtaşı, tuzlu ve kok seçimi	90
2.4.7.2	Atıksuların tam dispersiyonu - uzatılmış deniz tahliye ağzı yoluyla	91
2.4.7.3	Atıksulardan kaba katıların giderimi - özellikle göl ve nehir deşarjında	93
2.4.7.4	Depolama/ dispersiyon - çökeltme havuzları.....	95
2.4.7.5	Depolama/ dispersiyon - yeraltı bertarafı.....	97
2.5	Solvay prosesi ile soda külü üretimi için Mevcut En İyi Teknikler	99
3	TİTANYUM DİOKSİT.....	103
3.1	Genel bilgiler	103
3.1.1	Giriş	103
3.1.2	Avrupa titanyum dioksit sanayisinin genel tanımı.....	104
3.1.3	Pazarların tarihçesi	105
3.1.4	Üretici şirketler	106
3.2	Titanyum dioksit – klorür prosesi.....	108
3.2.1	Giriş	108
3.2.2	Uygulanan proses ve teknikler - klorür prosesi	108
3.2.2.1	Hammadde ithalatı ve hazırlama	108
3.2.2.2	Klorlama	110
3.2.2.3	Katı ayırma işlemi.....	110
3.2.2.4	Atık katı metal klorürleri işlemi.....	111
3.2.2.5	Yoğuşma	111
3.2.2.6	Atık gaz işlemi	111
3.2.2.7	Damıtma	111
3.2.2.8	Vanadyum oksiklorür giderimi	111
3.2.2.9	Yükseltgenme	111
3.2.2.10	Soğutma ve ayırma	112
3.2.2.11	Absorpsiyon/desorpsiyon prosesi	112
3.2.2.12	Doğrudan klor geri dönüşüm prosesi	112
3.2.2.13	Bitim işlemleri	112
3.2.2.14	Gazlar için azaltım sistemleri.....	112
3.2.2.15	Katılar için azaltım sistemleri	113
3.2.2.16	Sıvılar için azaltım sistemleri.....	113
3.2.2.17	Satışa yönelik veya yeniden kullanım için eş ürünler	114
3.2.2.18	Satışa yönelik saflaştırılmış titanyum tetraklorür	114
3.2.3	Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri - klorür prosesi	114
3.2.3.1	Mevcut çevre performansı	114
3.2.3.2	Hammadde tüketimi.....	114
3.2.3.2.1	Klorlama	114
3.2.3.2.2	Katı ayırma ve atık katı metal klorürleri işlemi	115
3.2.3.2.3	TiCl ₄ saflaştırması.....	116
3.2.3.2.4	Yükseltgenme	116
3.2.3.2.5	Soğutma ve ayırma	116
3.2.3.2.6	Bitim işlemleri	116
3.2.3.2.7	Gazlar için azaltım sistemleri	116
3.2.3.2.8	Sıvılar için azaltım sistemleri.....	117
3.2.3.3	Yardımcı girdi tüketimi - enerji ve su	117
3.2.3.3.1	Enerji.....	117
3.2.3.3.2	Su	118
3.2.3.4	Havaya verilen emisyonlar	118
3.2.3.4.1	Hammadde ithalatı ve hazırlama.....	118
3.2.3.4.2	Klorlama	119
3.2.3.4.3	Katı ayırma işlemi.....	119
3.2.3.4.4	Atık katı metal klorürleri işlemi.....	120
3.2.3.4.5	Yoğuşma	120
3.2.3.4.6	Atık gaz işlemi	120
3.2.3.4.7	Yükseltgenme	120
3.2.3.4.8	Bitim işlemleri	120
3.2.3.4.9	Gazlar için azaltım sistemleri	121
3.2.3.5	Suya verilen emisyonlar.....	121
3.2.3.5.1	Atık katı metal klorürleri işlemi.....	121

3.2.3.5.2	Yoğuşma ve gaz yıkama.....	122
3.2.3.5.3	Bitim işlemleri.....	122
3.2.3.5.4	Gazlar için azaltım sistemleri	122
3.2.3.5.5	Sıvılar için azaltım sistemleri	123
3.2.3.6	Katı atıklar.....	123
3.2.3.6.1	Klorlama.....	123
3.2.3.6.2	Atık katı metal klorürleri işlemi	123
3.2.3.6.3	Damıtma ve vanadyum oksiklorür giderimi	123
3.2.3.7	Çevre performansı - Greatham Works 2002	123
3.2.4	Mevcut en iyi tekniklerin (MET) belirlenmesinde dikkate alınacak teknikler– klorür prosesi	126
3.2.4.1	Hammadde ithalatı ve hazırlama	127
3.2.4.1.1	Kuru titanyum dioksit cevheri	127
3.2.4.1.2	TiO ₂ cevheri toz giderme sistemleri	127
3.2.4.1.3	Hammadde granüler koku düşük kükürt içeriği	128
3.2.4.1.4	Düşük klor stoku	129
3.2.4.2	Klorlama.....	130
3.2.4.3	Katı ayırma işlemi - kok ve demir ikiklorür geri kazanımı	131
3.2.4.4	Tebeşir veya kireçle atık katı metal klorürlerin nötralizasyonu	132
3.2.4.5	TiCl ₄ yoğuşma ve atık gaz işlemi	133
3.2.4.6	Ham TiCl ₄ saflaştırması ve vanadyum oksiklorür giderimi	134
3.2.4.7	Yükseltgenme.....	135
3.2.4.8	Soğutma ve ayırma.....	136
3.2.4.9	Doğrudan klor geri dönüştürme prosesi	137
3.2.4.10	Gazlar, katılar ve sıvılar için azaltım sistemleri	138
3.2.4.10.1	Gazlar için azaltım sistemleri	138
3.2.4.10.2	Katılar için azaltım sistemleri.....	138
3.2.4.10.3	Sıvılar için azaltım sistemleri	138
3.2.4.11	Satışa yönelik veya yeniden kullanım için eş ürünler	139
3.2.4.12	Enerji kullanımı.....	140
3.3	Titanyum dioksit – sülfat prosesi	142
3.3.1	Giriş	142
3.3.2	Uygulanan proses ve teknikler - sülfat prosesi.....	142
3.3.2.1	Hammadde ithalatı ve hazırlama	142
3.3.2.2	Ayrıştırma	143
3.3.2.3	İndirgenme	144
3.3.2.4	Arıtma (clarification) ve kristalleştirme	145
3.3.2.5	Hidroliz (hidrat çöktürmesi) 145	
3.3.2.6	Filtrasyon ve yıkama	146
3.3.2.7	Kalsinasyon.....	146
3.3.2.8	Atık işlemi	146
3.3.2.9	Bitim işlemleri bölümü.....	147
3.3.2.9.1	Kaplama	147
3.3.2.9.2	Son işleme	147
3.3.2.10	Sülfat prosesinden kaynaklanan sulu emisyonlar için azaltım sistemleri	147
3.3.2.10.1	Asit geri dönüşümü	148
3.3.2.10.2	Nötralizasyon	149
3.3.2.10.3	Arıtma atıksuyu	150
3.3.2.10.4	Soğutma suları.....	150
3.3.2.10.5	Eş ürünler	150
3.3.3	Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri - sülfat prosesi	151
3.3.3.1	Hammadde tüketimi	151
3.3.3.1.1	Ayrıştırma.....	151
3.3.3.1.2	İndirgenme	152
3.3.3.1.3	Arıtma (clarification) ve kristalleştirme	152
3.3.3.1.4	Hidroliz, filtrasyon ve yıkama	152
3.3.3.1.5	Kalsinasyon	152
3.3.3.1.6	Atık işlemi	152
3.3.3.1.7	Bitim işlemleri	152
3.3.3.1.8	Sülfat prosesinden kaynaklanan sulu emisyonlar için azaltım sistemleri	152
3.3.3.1.9	Sülfat prosesinden kaynaklanan gaz emisyonlar için azaltım sistemleri	153
3.3.3.2	Yardımcı girdi tüketimi - enerji ve su	153
3.3.3.2.1	Enerji	153

3.3.3.2.2	Su tüketimi	155	
3.3.3.3	Havaya verilen emisyonlar	156	
3.3.3.3.1	Hammadde ithalatı ve hazırlama	156	
3.3.3.3.2	Ayrıştırma	156	
3.3.3.3.3	İndirgenme	157	
3.3.3.3.4	Hidroliz, filtrasyon ve yıkama	157	
3.3.3.3.5	Kalsinasyon	157	
3.3.3.3.6	Bitim işlemleri	158	
3.3.3.3.7	Atmosferik emisyonlar azaltım sistemleri - sülfat prosesi	158	
3.3.3.4	Suya verilen emisyonlar	158	
3.3.3.4.1	Hidroliz, filtrasyon ve yıkama	158	
3.3.3.4.2	Bitim işlemleri	159	
3.3.3.5	Katı atıklar	160	
3.3.3.5.1	Aritma (clarification) ve kristalleştirme	160	
3.3.3.5.2	Sülfat prosesinden kaynaklanan sulu emisyonlar için azaltım sistemleri	160	
3.3.3.6	Çevre performansı - Grimsby Works 2002	161	
3.3.4	Mevcut en iyi tekniklerin (MET) belirlenmesinde dikkate alınacak teknikler – sülfat prosesi	164	
3.3.4.1	İthalattan hammadde seçimi	165	
3.3.4.2	Hammadde hazırlama	167	
3.3.4.3	Cevherin ayrıştırılması	167	
3.3.4.4	İndirgenme	169	
3.3.4.5	Aritma (clarification) ve kristalleştirme	170	
3.3.4.6	Hidroliz (hidrat çöktürmesi)	171	
3.3.4.7	Filtrasyon ve yıkama	172	
3.3.4.8	Kalsinasyon	173	
3.3.4.9	Bitim işlemleri	174	
3.3.4.10	Gaz emisyonlar için azaltım sistemleri - sülfat prosesi	175	
3.3.4.10.1	Ayrıştırma bölümü atık gaz işlemi	175	
3.3.4.10.2	Kalsinasyon bölümü gaz atık işlemi	176	
3.3.4.11	Sülfat prosesinden kaynaklanan sulu emisyonlar için azaltım sistemleri	178	
3.3.4.11.1	Atık asit geri dönüşümü	180	
3.3.4.11.2	Atık asit nötralizasyonu	182	
3.3.4.12	Satışa yönelik veya yeniden kullanım için eş ürünler	183	
3.3.4.13	Enerji kullanımı	184	
3.4	Klorür ve sülfat prosesleri karşılaştırması	186	
3.4.1	Giriş	186	
3.4.2	Doğrudan klorür ve sülfat prosesleri karşılaştırması	186	
3.4.2.1	Cevher ithalatı	186	
3.4.2.2	Hammadde işleme - ayrıştırma ve klorlama	187	
3.4.2.3	Hammadde işleme - katışkı giderimi	187	
3.4.2.4	Ham pigment üretimi - kalsinasyon ve yükseltgenme	188	
3.4.2.5	Bitim işlemleri için ham pigment hazırlama	189	
3.4.2.6	Bitim işlemleri	189	
3.4.2.7	Atık işlemi	189	
3.4.2.8	Enerji	189	
3.4.2.9	Su	190	
3.4.3	Doğrudan karşılaştırma - titanyum dioksit tesisi azaltımı	190	
3.4.3.1	Sülfat prosesi yolu	190	
3.4.3.2	Klorür prosesi yolu	190	
3.4.4	Sonuçlar	190	
3.4.5	Titanyum dioksit sanayisinde Yaşam Döngüsü Değerlendirmesi	191	
3.5	Titanyum dioksit üretimi için Mevcut En İyi Teknikler	197	
3.5.1	Klorür prosesi yolu	198	
3.5.2	Sülfat prosesi yolu	200	
4	KARBON SİYAHİ	203	
4.1	Genel bilgiler	203	
4.1.1	Karbon siyahı sanayisi	203	
4.1.2	Karbon siyahı uygulamaları	205	
4.2	Uygulanan proses ve teknikler	206	
4.2.1	Giriş	206	
4.2.2	Hammadde	206	
4.2.3	Üretim prosesleri	208	

4.2.3.1	Fırın siyahı prosesi.....	208
4.2.3.2	Kanal siyahı prosesi ve gaz siyahı prosesi	212
4.2.3.3	Lamba siyahı prosesi.....	213
4.2.3.4	Termal siyahı prosesi	214
4.2.3.5	Asetilen siyahı prosesi.....	214
4.2.3.6	Diğer imalat prosesleri	215
4.2.4	Karbon siyahının yükseltgenme işlemi	215
4.2.5	Karbon siyahı: fiziksel ve kimyasal özellikler	216
4.2.5.1	Fiziksel özellikler	216
4.2.5.2	Kimyasal özellikler	216
4.3	Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri - fırın prosesi	218
4.3.1	Giriş	218
4.3.2	Havaya verilen emisyonlar	218
4.3.2.1	Havaya verilen muhtemel emisyonlar	218
4.3.2.2	Kuyruk gazı tahliyesi	219
4.3.2.3	Özel kuyruk gazı yakma cihazları emisyonları	220
4.3.2.4	Yaş toplama ünitesi kurutucuları emisyonları	220
4.3.2.5	Filtre sistemi baca gazları (vent)	220
4.3.2.6	Kaçak emisyonlar	220
4.3.2.7	Havaya verilen emisyonların özeti	220
4.3.3	Suya verilen emisyonlar	221
4.3.3.1	Prosesle bağlı su akımları	221
4.3.3.2	Proses dışı su akımları	221
4.3.3.3	Potansiyel deşarjlar	222
4.3.4	Katı atıklar	222
4.3.4.1	Tehlikeli atıklar	222
4.3.4.2	Tehlikesiz atıklar	222
4.3.5	Enerji tüketimi.....	223
4.4	Mevcut en iyi tekniklerin (MET) belirlenmesinde dikkate alınacak teknikler	225
4.4.1	Birincil NO _x indirgeme	226
4.4.2	Birincil SO _x indirgeme	230
4.4.3	Kuyruk gazı yakma cihazları ve enerji geri kazanımı	234
4.4.4	Seçici katalitik olmayan indirgeme (SNCR)	238
4.4.5	Seçici katalitik indirgeme (SCR)	243
4.4.6	Baca gazı kükürt giderimi (SO _x giderimi)	245
4.4.7	Toz giderim/ayırma önlemleri	247
4.5	Karbon siyahı üretimi için Mevcut En İyi Teknikler	251
5	SENTETİK AMORF SİLİKA.....	255
5.1	Genel bilgiler	255
5.1.1	Giriş	255
5.1.2	Silika tiplerine genel bakış	255
5.1.3	Ürün kimliği	256
5.1.4	Fiziksel ve kimyasal özellikleri	257
5.1.4.1	Fiziksel özellikler	257
5.1.4.2	Kimyasal özellikler	258
5.1.5	Üretim miktarları	258
5.1.6	Ürün	259
5.2	Uygulanan proses ve teknikler	262
5.2.1	Sentetik amorf pirojenik silika	262
5.2.1.1	Pirojenik silika partikülü oluşumunun temel prensipleri	262
5.2.1.2	Hammadde	262
5.2.1.3	Proses tanımı	263
5.2.2	Sentetik amorf çöktürülmüş silika ve silika jel	265
5.2.2.1	Hammadde	265
5.2.2.1.1	Su camı	265
5.2.2.1.2	Sülfürik asit	265
5.2.2.1.3	Hammadde depolanması	265
5.2.2.2	Üretim prosesi - çöktürülmüş silika	265
5.2.2.2.1	Çöktürme prosesi	266
5.2.2.2.2	Filtrasyon prosesi	267
5.2.2.2.3	Filtre keki işlemi	267
5.2.2.2.4	Kurutma prosesi	267

5.2.2.2.5	Öğütme prosesi.....	267
5.2.2.2.6	Granülasyon prosesi.....	267
5.2.2.3	Üretim prosesi - silika jel.....	267
5.2.2.3.1	Sentez.....	268
5.2.2.3.2	Yıkama/yaşlandırma	269
5.2.2.3.3	Kurutma	269
5.2.2.3.4	Artkurutma.....	269
5.2.2.3.5	Depolama	269
5.2.2.4	Temel proses parametreleri – sentetik amorf çöktürülmüş silika ve silika jel.....	269
5.2.2.4.1	Yaş kademe prosesi	269
5.2.2.4.2	Kuru kademe prosesi.....	270
5.2.3	Sentetik amorf silikanın taşınması	272
5.2.4	Proses ve ürün trendleri	272
5.3	Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri	273
5.3.1	Sentetik amorf pirojenik silika.....	273
5.3.1.1	Hammadde ve enerji tüketimi	273
5.3.1.1.1	Hammadde	273
5.3.1.1.2	Enerji tüketimi	273
5.3.1.2	Emisyon seviyeleri.....	273
5.3.1.2.1	Havaya verilen emisyonlar.....	273
5.3.1.2.2	Suya verilen emisyonlar.....	274
5.3.1.2.3	Katı atıklar	274
5.3.1.3	Çevre boyutları	274
5.3.1.3.1	Atık ve enerji geri kazanımı	274
5.3.2	Sentetik amorf çöktürülmüş silika ve silika jel.....	274
5.3.2.1	Hammadde ve enerji tüketimi	274
5.3.2.1.1	Hammadde ve su girdileri	275
5.3.2.1.2	Enerji tüketimi	275
5.3.2.1.3	Katı atıklar	275
5.3.2.1.4	Suya verilen emisyonlar.....	275
5.3.2.2	Emisyon seviyeleri.....	276
5.3.2.2.1	Havaya verilen emisyonlar.....	276
5.3.2.2.2	Suya verilen emisyonlar.....	277
5.3.2.3	Çevre boyutları	277
5.4	Mevcut en iyi tekniklerin (MET) belirlenmesinde dikkate alınacak teknikler.....	278
5.4.1	Sentetik amorf pirojenik silika.....	279
5.4.1.1	Hidrojen enjeksiyonu yoluyla klor indirgeme.....	280
5.4.1.2	Metan ve hidrojen enjeksiyonu yoluyla klor indirgeme.....	281
5.4.1.3	Yakma yoluyla klor indirgeme	282
5.4.1.4	Atık gazdan hidrojen klorür giderimi.....	283
5.4.1.5	Atık gazdan klor yıkanması ve sodyum hipoklorit işlemi.....	285
5.4.2	Sentetik amorf çöktürülmüş silika ve silika jel.....	286
5.4.2.1	Atıksu sodyum sülfat giderimi	287
5.4.2.2	Çöktürülmüş silika ve silika jelin kurutulması.....	288
5.4.3	Toz giderim/ayırma önlemleri	290
5.5	Sentetik amorf silika üretimi için Mevcut En İyi Teknikler	291
5.5.1	Sentetik amorf pirojenik silika.....	292
5.5.2	Sentetik amorf çöktürülmüş silika ve silika jel.....	293
6	İNORGANİK FOSFATLAR.....	295
6.1	Giriş	295
6.2	Deterjan fosfatları	297
6.2.1	Genel bilgiler	297
6.2.1.1	Deterjan fosfatları üretimi (STPP).....	298
6.2.1.1.1	Saflaştırılmamış yeşil asitten STPP hammaddesi üretimi	299
6.2.1.1.2	Saflaştırılmış fosforik asitten STPP hammaddesi üretimi	299
6.2.1.2	STPP üretimine ilişkin iki proses yolunun karşılaştırması.....	299
6.2.2	Uygulanan proses ve teknikler.....	300
6.2.2.1	STPP üretim prosesinin genel tanımı.....	300
6.2.2.2	Proses yolu: yeşil asit - sodyum ortofosfat çözeltisi	303
6.2.2.2.1	Yeşil asit ön işlemi.....	303
6.2.2.2.2	Ön işleme tabi tutulan yeşil asidin nötralizasyonu	303
6.2.2.2.3	Sodyum ortofosfat çözeltisinin derişimi	304

6.2.2.3	Proses yolu: saflaştırılmış asit - ortofosfat çözeltisi.....	304
6.2.2.3.1	Saflaştırılmış asidin nötralizasyonu.....	304
6.2.2.4	Proses yolu: ortofosfat çözeltisi - STPP	304
6.2.2.4.1	Kalsinasyon	304
6.2.2.4.2	Soğutma ve hidrasyon	305
6.2.2.4.3	Öğütme ve eleme.....	306
6.2.3	Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri.....	306
6.2.3.1	Yeşil asit - ortofosfat çözeltisi.....	306
6.2.3.2	Saflaştırılmış asit - ortofosfat çözeltisi.....	307
6.2.3.3	Ortofosfat çözeltisi - STPP.....	307
6.2.3.4	Tüm proses elektrik tüketimi - her iki yol	307
6.2.3.5	Tüketim ve emisyonlar: yeşil asit - ortofosfat çözeltisi.....	308
6.2.3.6	Tüketim ve emisyonlar: saflaştırılmış asit - ortofosfat çözeltisi.....	308
6.2.3.7	Tüketim ve emisyonlar: ortofosfat çözeltisi - kuru STPP	309
6.2.4	Mevcut en iyi tekniklerin (MET) belirlenmesinde dikkate alınacak teknikler	310
6.2.4.1	Yeşil asit ön işlemi, nötralizasyonu ve saflaştırması	311
6.2.4.2	Sodyum ortofosfat çözeltisinin derişimi.....	312
6.2.4.3	Sodyum tripolifosfat kalsinasyonu.....	314
6.2.4.4	Atmosferik emisyonların kontrol edilmesi için mevcut teknikler	315
6.3	Gıda fosfatları.....	317
6.3.1	Genel bilgiler	317
6.3.2	Uygulanan proses ve teknikler	318
6.3.3	Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri.....	318
6.3.4	Mevcut en iyi tekniklerin (MET) belirlenmesinde dikkate alınacak teknikler	318
6.3.4.1	Gıda fosfatları üretimi için hammadde seçimi	318
6.4	Yem fosfatları.....	320
6.4.1	Genel bilgiler	320
6.4.1.1	Giriş.....	320
6.4.1.2	Fosfor - hayvan beslenmesi için hayati bir kaynak	320
6.4.1.3	Fosfat kayası - ana ardıl prosesler ve ürünler	321
6.4.2	Endüstriyel prosesler.....	323
6.4.2.1	Fosforik asit bazlı prosesler.....	323
6.4.2.1.1	Dikalsiyum fosfat (DCP).....	323
6.4.2.1.2	Monokalsiyum fosfat (MCP).....	324
6.4.2.1.3	Monodikalsiyum fosfat (MDCP).....	325
6.4.2.1.4	Kalsiyum-magnezyum fosfat (CaMgP).....	325
6.4.2.1.5	Magnezyum fosfat (MgP).....	326
6.4.2.1.6	Sodyum-kalsiyum-magnezyum fosfat (NaCaMgP)	327
6.4.2.1.7	Monosodyum fosfat (MSP)	327
6.4.2.1.8	Monoamonyum fosfat (MAP)	328
6.4.2.2	Hidroklorik asit bazlı prosesler (dikalsiyum fosfat)	328
6.4.2.2.1	Fosfat kayası bazlı	328
6.4.2.2.2	Kemik fosfatları bazlı (dikalsiyum fosfat).....	329
6.4.3	Mevcut tüketim ve emisyon değerleri	330
6.4.3.1	Dikalsiyum fosfat - fosforik asit proses yolu	330
6.4.3.2	Dikalsiyum fosfat - hidroklorik asit proses yolu	331
6.4.4	Mevcut en iyi tekniklerin (MET) belirlenmesinde dikkate alınacak teknikler	332
6.4.4.1	Dikalsiyum fosfat - fosforik asit proses yolu	332
6.4.4.1.1	Asit koşullandırma kaynaklı dökülen malzeme geri kazanımı, reaksiyon ve su yeniden kullanımı	332
6.4.4.1.2	Kurutma işlemleri havası toz giderimi	333
6.4.4.2	Dikalsiyum fosfat - hidroklorik asit proses yolu	333
6.4.4.2.1	Entegre dikalsiyum fosfat ve potasyum sülfat üretimi	333
6.4.4.2.2	Havaya verilen emisyonların azaltılması - toz, koku ve gürültü	334
6.4.4.2.3	Sıvı atık işlemi	335
6.4.4.2.4	Çözünmez artıkların fosfat kayasından ayrılması.....	336
6.4.4.2.5	Katı atıklar - atıksu temizleme çamuru.....	337
6.5	İnorganik fosfatların üretimi için Mevcut En İyi Teknikler	338
6.5.1	Yeşil fosforik aside dayalı deterjan sınıfı STPP ürünü	339
6.5.2	Saflaştırılmış yaş fosforik aside dayalı gıda ve deterjan sınıfı STPP ürünü.....	340
6.5.3	Yem fosfatları - yem sınıfı DCP ürünü	341
6.5.3.1	Fosforik asit yoluyla üretilen yem fosfatları	341
6.5.3.2	Hidroklorik asit yoluyla üretilen yem fosfatları	341

7	SEÇİLEN ÖRNEK LVIC-S SEKTÖRÜ ÜRÜNLERİ.....	343
7.1	Alüminyum florür	343
7.1.1	Genel bilgiler	343
7.1.2	Uygulanan endüstriyel prosesler.....	344
7.1.2.1	Kuru fluorspar prosesi	344
7.1.2.1.1	Gaz HF üretimi	344
7.1.2.1.2	AlF ₃ reaction	344
7.1.2.1.3	Azaltma teknikleri	345
7.1.2.2	Islak FSA prosesi	345
7.1.2.2.1	Reaksiyon adımı.....	346
7.1.2.2.2	Kristalizasyon	346
7.1.2.2.3	Kurutma	346
7.1.2.2.4	Kalsinasyon.....	346
7.1.3	Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri	347
7.1.3.1	Kuru fluorspar prosesi	347
7.1.3.2	Islak FSA prosesi	348
7.1.4	Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler.....	349
7.1.4.1	Kuru fluorspar prosesiyle AlF ₃ üretimi.....	350
7.1.4.1.1	Saf hammadde kullanımı ve sentetik anhidrit geri kazanımı	350
7.1.4.1.2	Sıcak proses gazlarından enerji geri kazanımı	351
7.1.4.1.3	AlF ₃ üretimi sonucunda ortaya çıkan atık gazların ve tozun azaltılması	352
7.1.4.2	Islak fluosilisik asit prosesiyle AlF ₃ üretimi	352
7.1.5	Alüminyum florür üretimi için Mevcut En İyi Teknikler	353
7.2	Kalsiyum karbür	356
7.2.1	Genel bilgiler	356
7.2.1.1	Giriş	356
7.2.1.2	Kalsiyum karbür üretimiyle ilgili temel bilgiler	357
7.2.2	Kullanılan endüstriyel prosesler	357
7.2.3	Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri	359
7.2.3.1	Havaya salınan emisyonlar	359
7.2.3.2	Suya salınan emisyonlar	360
7.2.3.3	Katı atıklar	360
7.2.3.4	Hammaddeler ve enerji.....	360
7.2.4	Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler.....	361
7.2.4.1	Fırın gazının tamamen toplanması.....	361
7.2.4.2	Fırın gazı temizliği için kuru toz giderme sistemi	362
7.2.4.3	Fırın gazı temizliği için ıslak toz giderme sistemi	362
7.2.4.4	Atık su arıtma (ıslak toz giderme prosesi için)	363
7.2.4.5	Fırın gazının kullanılması	364
7.2.4.6	Boşaltma dumanlarının toplanması ve arıtılması	364
7.2.4.7	Diğer emisyon kaynakları için atık gaz arıtma	365
7.2.5	Kalsiyum karbür üretimi için Mevcut En İyi Teknikler.....	365
7.3	Karbon disülfür.....	368
7.3.1	Genel bilgiler	368
7.3.1.1	Giriş	368
7.3.1.2	Karbon disülfürün özellikleri.....	368
7.3.1.3	Avrupa'da CS ₂ üretimi ölçeği.....	369
7.3.2	Kullanılan endüstriyel prosesler	370
7.3.3	Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri	371
7.3.3.1	Havaya salınan emisyonlar	371
7.3.3.2	Suya salınan emisyonlar	371
7.3.3.3	Katı atıklar	371
7.3.3.4	Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler	372
7.3.3.5	Havaya salınan emisyonları azaltmak için uygulanan önleyici önlemler	372
7.3.3.6	Atık su arıtma	373
7.3.3.7	Atık	374
7.3.4	Karbon disülfür üretimi için Mevcut En İyi Teknikler	374
7.4	Demir klorür.....	376
7.4.1	Genel bilgiler	376
7.4.1.1	Giriş – demir klorür (FeCl ₂)	376
7.4.1.2	Demir klorür (FeCl ₂) hakkında gerekli bilgiler	376
7.4.2	Proses açıklaması.....	377
7.4.3	Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri	378

7.4.4	Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler.....	378
7.4.4.1	TiO ₂ üretimiyle entegre FeCl ₂ üretimi	378
7.4.5	Demir Klorür Üretimi için Mevcut En İyi Teknikler	379
7.5	Demir sülfat ve ilgili ürünler	380
7.5.1	Demir sülfat heptahidrat	380
7.5.1.1	Gerekli bilgiler	380
7.5.1.2	Proses açıklaması	381
7.5.1.3	Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri	382
7.5.1.4	Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler	382
7.5.1.4.1	TiO ₂ üretimiyle entegre demir sülfat üretimi	382
7.5.1.5	Demir sülfat heptahidrat (FeSO ₄ .7H ₂ O) üretimi için Mevcut En İyi Teknikler	383
7.5.2	Demir sülfat monohidrat	383
7.5.2.1	Gerekli bilgiler	383
7.5.2.2	Proses açıklaması	384
7.5.2.3	Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri	385
7.5.2.4	Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler	385
7.5.2.4.1	TiO ₂ üretimiyle entegre FeSO ₄ monohidrat üretimi	385
7.5.2.5	Demir sülfat monohidrat (FeSO ₄ .H ₂ O) üretimi için Mevcut En İyi Teknikler	386
7.5.3	Demir sülfat heptahidrat ve monohidrat	386
7.5.3.1	Gerekli bilgiler	386
7.5.3.2	Proses açıklaması	387
7.5.3.3	Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri	388
7.5.3.4	Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler	388
7.5.3.4.1	Demir sülfatı kurutmak için kullanılan havadaki tozların uzaklaştırılmasında torba filtrelerin kullanılması	388
7.5.3.5	Demir sülfat heptahidrat ve monohidrat üretimi için Mevcut En İyi Teknikler	389
7.5.4	Ferrik sülfat	389
7.5.4.1	Gerekli bilgiler	389
7.5.4.2	Proses açıklaması	390
7.5.4.2.1	Demir sülfatın nitrik ve sülfürik asitlerle reaksiyonu	390
7.5.4.2.2	Demir sülfatın oksijen ve sülfürik asit ile doğrudan oksitlenmesi	391
7.5.4.3	Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri	393
7.5.4.3.1	Nitrik ve sülfürik asit üretimi tipik değerleri	393
7.5.4.3.2	Basınçlı oksitleme yöntemiyle üretime ait tipik değerler	393
7.5.4.3.3	Ferrik sülfat çözeltisinin katı ferrik sülfat ürününe dönüştürülmesi	394
7.5.4.4	Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler	394
7.5.4.4.1	Asitlerle oksitleme prosesiyle ferrik sülfat üretimi	394
7.5.4.4.2	Doğrudan oksitleme prosesiyle demir sülfattan ferrik sülfat üretimi	395
7.5.4.4.3	Kurutulmuş ferrik sülfat üretimi	396
7.5.4.5	Sıvı ve katı ferrik sülfat Fe ₂ (SO ₄) ₃ üretimi için Mevcut En İyi Teknikler	397
7.5.5	Demir klorosülfat	397
7.5.5.1	Gerekli bilgiler	397
7.5.5.2	Proses açıklaması	397
7.5.5.3	Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri	398
7.5.5.4	Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler	398
7.5.5.4.1	Klorlama yöntemiyle demir sülfattan demir klorosülfat üretimi	398
7.5.5.4.2	Demir klorosülfat (FeClSO ₄) üretimi için Mevcut En İyi Teknikler	399
7.5.6	Demir oksit pigmenti	399
7.5.6.1	Gerekli bilgiler	399
7.5.6.2	Proses açıklaması	400
7.5.6.3	Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri	401
7.5.6.4	Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler	401
7.5.6.4.1	Dehidrasyon ve kalsinasyon yöntemiyle demir sülfattan demir oksit üretimi	401
7.5.6.4.2	Demir oksit üretiminde oluşan atık gazdan sülfürik asit üretimi	402
7.5.6.5	Demir oksit pigmenti (Fe ₂ O ₃) üretimi için Mevcut En İyi Teknikler	403
7.6	Kurşun oksit	404
7.6.1	Genel bilgiler	404
7.6.1.1	Giriş	404
7.6.1.2	Gerekli bilgiler	404
7.6.1.3	Kullanım şekilleri ve ekonomik önemi	405
7.6.1.3.1	Kurşun oksit uygulama alanları	405
7.6.1.3.2	Kırmızı kurşunda kullanılan katkı maddeleri	406

7.6.1.4	Ekonomik önemi	406
7.6.2	Uygulamalı proses ve teknikler	407
7.6.2.1	Proses sınırları	407
7.6.2.2	Oksit üretim prosesi	408
7.6.2.2.1	Ön oksitleme ('ham' oksit üretimi)	408
7.6.2.2.2	İkincil oksitleme (nihai oksitleme)	409
7.6.2.2.3	Öğütme/sınıflandırma	411
7.6.2.2.4	Peletleme	411
7.6.2.2.5	Ambalajlama	412
7.6.2.3	Diffüz emisyonlar ve kurşun maruziyetinin azaltılmasına yönelik yönetim sistemi	412
7.6.3	Mevcut emisyon ve tüketim seviyeleri	413
7.6.3.1	Kurşun oksit üretimi kaynaklı emisyonlar	413
7.6.3.1.1	Havaya salınan emisyonlar	414
7.6.3.1.2	Suya salınan emisyonlar	415
7.6.3.1.3	Katı atıklar	415
7.6.3.2	Enerji tüketimi ve ilişkili CO ₂ emisyonları	416
7.6.4	Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler	416
7.6.4.1	Kurşun oksit üretiminden çıkan egzoz gazının temizlenmesi	416
7.6.4.2	Atık suyun temizlenmesi	417
7.6.4.3	Kurşun izabe ocağına gönderilen Pb içeriği yüksek olan artıkların geri dönüştürülmesi	418
7.6.4.4	Kurşun oksit üretiminde enerji kullanan sistemler	419
7.6.5	Kurşun Oksit Üretimi için Mevcut En İyi Teknikler	420
7.7	Magnezyum bileşikler	421
7.7.1	Genel bilgiler	421
7.7.1.1	Giriş	421
7.7.1.2	Magnezyum bileşikler hakkında gerekli bilgiler	422
7.7.2	Kullanılan endüstriyel prosesler	425
7.7.2.1	Çözelti madenciliği	426
7.7.2.2	Magnezyum klorür üretimi (katı)	426
7.7.2.3	DBM ve diğer Mg bileşikler üretimi (ıslak bölümler)	426
7.7.2.3.1	Bor/sülfat indirgenmesi	426
7.7.2.3.2	Saflaştırma	426
7.7.2.3.3	Dolomitin söndürülmesi	427
7.7.2.3.4	Magnezyum hidroksit çöktürülmesi	427
7.7.2.3.5	Yıkama ve yoğunlaştırma	427
7.7.2.4	Magnezyum bileşiklerinin üretiminde uygulanan kuru bölümler	427
7.7.2.4.1	Kalsinasyon	427
7.7.2.4.2	Briketleme	428
7.7.2.4.3	Sinterleme	428
7.7.3	Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri	428
7.7.3.1	Hammadde kullanımı ve enerji tüketimi	428
7.7.3.2	Havaya salınan emisyonlar	428
7.7.3.2.1	Toz	429
7.7.3.2.2	NO _x , CO ve CO ₂	429
7.7.3.2.3	SO ₂ , Cl- ve F-	429
7.7.3.2.4	Kalsinasyon ve sinterleme	429
7.7.3.3	Suya salınan emisyonlar	430
7.7.3.4	Katı atıklar	430
7.7.4	Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler	430
7.7.4.1	Toz emisyonlarını azaltma teknikleri	430
7.7.4.2	Sinterlemeden kaynaklı SO ₂ emisyonlarını azaltma teknikleri	431
7.7.4.3	NO _x and CO emisyonlarını azaltma teknikleri	432
7.7.5	Magnezyum Bileşiklerinin Üretimi için Mevcut En İyi Teknikler	433
7.8	Sodyum silikat	435
7.8.1	Genel Bilgiler	435
7.8.1.1	Giriş	435
7.8.1.2	AB-15 ülkelerindeki cam üretim endüstrisi hakkında genel bilgiler	435
7.8.1.3	Avrupa'daki sodyum silikat kullanım alanları ve üreticileri	436
7.8.2	Uygulamalı proses ve teknikler	437
7.8.2.1	Kimyasal reaksiyonlar	437
7.8.2.2	Çeşitli sodyum silikat kaliteleri	437
7.8.2.2.1	SiO ₂ /Na ₂ O ≥ 2 molar oranına sahip susuz sodyum silikatlar	437

7.8.2.2.2	SiO ₂ /Na ₂ O ≥2 molar oranına sahip su camı çözeltileri	438
7.8.2.2.3	SiO ₂ /Na ₂ O ≤1 molar oranına sahip sodyum silikatlar	438
7.8.2.3	Üretim prosedürleri	439
7.8.2.3.1	Genel bilgiler	439
7.8.2.3.2	Eritme yöntemiyle sodyum silikat üretimi prosedürleri	440
7.8.2.3.3	Sodyum silikatın tank fırınında üretilmesi	441
7.8.2.3.4	Sodyum silikatın döner ocaklı fırınında üretilmesi	443
7.8.3	Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri	444
7.8.3.1	Tank fırını prosesi – enerji tüketimi	444
7.8.3.2	Tank fırını prosesi – emisyonlar	445
7.8.3.2.1	Havaya salınan emisyonlar	446
7.8.3.2.2	Suya salınan emisyonlar	446
7.8.3.2.3	Katı atıklar	447
7.8.3.3	Döner ocaklı fırın – enerji tüketimi	447
7.8.3.3.1	Katı su camı üretiminde enerji tüketimi	447
7.8.3.3.2	Sıvı su camı üretiminde enerji tüketimi	448
7.8.3.4	Döner ocaklı fırın – emisyonlar	448
7.8.3.4.1	Havaya salınan emisyonlar	449
7.8.3.4.2	Suya salınan emisyonlar	449
7.8.3.4.3	Katı atıklar	449
7.8.3.5	Katı su camı üretimindeki girdiler ve çıktılar	449
7.8.3.6	Girdiler ve çıktılar – hidrotermal yöntemle sodyum silikat üretimi	450
7.8.4	Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler	451
7.8.4.1	Toz emisyonlarının torba filtre veya elektrostatik ayırıcı kullanılarak azaltılması	451
7.8.4.2	Kükürt içeriği düşük yakıtlar kullanılarak SO ₂ emisyonlarının azaltılması	452
7.8.4.3	NOX emisyonlarının birincil önlemlerle azaltılması	453
7.8.4.4	Klorür içeriği düşük olan soda kullanılarak HCl emisyonlarının azaltılması	454
7.8.4.5	Kuru asitle yıkama yöntemiyle HF emisyonlarının azaltılması	455
7.8.5	Sodyum Silikat Üretimi için Mevcut En İyi Teknikler	456
7.9	Silisyum karbür	459
7.9.1	Genel bilgiler	459
7.9.1.1	Giriş	459
7.9.1.2	Fizikokimyasal özellikler	459
7.9.2	Uygulanan prosesler ve teknikler	460
7.9.2.1	Fırın düzeni- geleneksel tasarım	461
7.9.2.2	Fırın düzeni- freiland tasarım	461
7.9.3	Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri	461
7.9.3.1	Havaya salınan emisyonlar	462
7.9.3.2	Suya salınan emisyonlar- sudan havaya salınan emisyonlar	464
7.9.3.3	Toprak (yeraltı) kirliliği	465
7.9.3.4	Katı atıklar	465
7.9.3.5	Enerji tüketimi	465
7.9.4	Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler	466
7.9.4.1	Düşük kükürtlü kokun kullanımı	466
7.9.4.2	Gaz kükürt giderme	467
7.9.4.3	Enerji geri kazanımı	468
7.9.4.4	DeNOX teknikleri	468
7.9.4.5	Toz önleme	469
7.9.4.6	Toprak ve yeraltı suyunun korunması	470
7.9.5	Silisyum karbür için Mevcut En İyi Teknikler	471
7.10	Zeolitler	474
7.10.1	Genel bilgiler	474
7.10.1.1	Giriş	474
7.10.1.2	Ürün kimliği	475
7.10.1.3	Fiziksel ve kimyasal özellikler	475
7.10.1.3.1	Fiziksel özellikler	475
7.10.1.3.2	Kimyasal özellikler	475
7.10.1.4	Üretim miktarları	476
7.10.1.5	Ürün uygulamaları	476
7.10.1.5.1	İyon değişimi	476
7.10.1.5.2	Adsorpsiyon	476
7.10.1.5.3	Kataliz	477
7.10.1.5.4	Diğer uygulamalar	477

7.10.2	Uygulanan prosesler ve teknikler	477
7.10.2.1	Hammaddeler	477
7.10.2.1.1	Su camı	477
7.10.2.1.2	Sodyum alüminat	477
7.10.2.1.3	Sodyum hidroksit çözeltisi	477
7.10.2.1.4	Alüminyum hidroksit	478
7.10.2.1.5	Hammaddelerin depolanması	478
7.10.2.2	Üretim prosesi- sentetik zeolitler	478
7.10.2.2.1	Sentetik zeolit A üretimi	478
7.10.2.2.2	Sentetik zeolit Y üretimi	479
7.10.2.2.3	Diğer sentetik zeolit formlarının üretim prosesleri	480
7.10.3	Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri	481
7.10.3.1	Hammadde ve su tüketimi	481
7.10.3.2	Enerji tüketimi	481
7.10.3.3	Emisyon seviyeleri	481
7.10.3.3.1	Havaya salınan emisyonlar	481
7.10.3.3.2	Suya salınan emisyonlar	482
7.10.3.3.3	İyon değişimi prosesinden kaynaklı suya salınan emisyonlar	482
7.10.3.3.4	Katı atıklar	482
7.10.3.4	Diğer çevresel hususlar	482
7.10.4	Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler	483
7.10.4.1	Sentetik zeolit üretiminde ıslak proses	483
7.10.4.2	Sentetik zeolit üretiminde kuru proses	484
7.10.5	Zeolit üretimi için Mevcut En İyi Teknikler	485
7.11	Kalsiyum klorür	487
7.11.1	Genel bilgiler	487
7.11.1.1	Giriş	487
7.11.1.2	CaCl ₂ uygulamaları	487
7.11.1.3	Dünyadaki kalsiyum klorür pazarı ve üretim potansiyeli	488
7.11.1.4	CaCl ₂ ürün kaliteleri	488
7.11.2	Uygulanan üretim prosesleri	489
7.11.2.1	Soda külü üretiminin yan ürünü	489
7.11.2.1.1	Soda külü üretiminden CaCl ₂ likörü üretimi	489
7.11.2.1.2	Soda külü yan üretiminden katı CaCl ₂ üretimi	489
7.11.2.1.3	Soda külü üretiminde üretilen CaCl ₂ 'nin pazar sınırlaması	490
7.11.2.2	Magnezyum tuzları üretiminin yan ürünü	491
7.11.2.2.1	Kalsiyum klorür likörü üretimi	491
7.11.2.2.2	Katı kalsiyum klorür üretimi	492
7.11.2.3	Asit-kireçtaşı üretimi	492
7.11.2.4	Doğal tuzlu sulardan CaCl ₂ üretimi	493
7.11.3	Çevresel etkiler ve azaltma teknolojileri	493
7.11.3.1	Soda külü veya magnezyum oksit yöntemleriyle üretim	493
7.11.3.2	Asit-kireçtaşı yöntemiyle üretim	494
7.11.3.3	Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri	494
7.11.4	Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler	495
7.11.4.1	Soda külü tesisinden çıkan atık suyun kullanıldığı CaCl ₂ üretim prosesleri	495
7.11.4.2	MgO yöntemiyle CaCl ₂ üretim prosesleri	497
7.11.4.3	Asit-kireçtaşı yöntemiyle CaCl ₂ üretim prosesleri	498
7.11.5	Kalsiyum Klorür Üretimi için Mevcut En İyi Teknikler	499
7.12	Çöktürülmüş kalsiyum karbonat	501
7.12.1	Genel bilgiler	501
7.12.1.1	Ürün	501
7.12.1.2	Uygulamalar	501
7.12.1.3	Üretim prosesi	501
7.12.1.4	Tesis konumları	502
7.12.1.5	Dünya ve Avrupa'daki üretim kapasitesi	502
7.12.1.5.1	PCC üretim kapasitesinin dünyadaki bölgelere göre dağılımı	502
7.12.1.5.2	Avrupa Birliğinde PCC üretim kapasitesi	503
7.12.2	Proses açıklaması	504
7.12.3	Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri	505
7.12.3.1	Havaya salınan emisyonlar	506
7.12.3.1.1	Karbonlaştırma adımı CO ₂ yakalama	507
7.12.3.1.2	Kireç fırınından kaynaklı CO ₂ emisyonları	507

7.12.3.2	Suya salınan emisyonlar	507
7.12.3.3	Katı atıklar	507
7.12.4	Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler.....	508
7.12.4.1	PCC tesisinin tasarlanması, yapılandırılması ve işletilmesi	508
7.12.4.2	Katı atık azaltma	509
7.12.4.3	CO2'nin yakalanması ve CO2 emisyonlarının azaltılması	510
7.12.4.4	Suya salınan emisyonlar	511
7.12.5	Kalsiyum karbonat üretimi için Mevcut En İyi Teknikler	512
7.13	Sodyum klorat	513
7.13.1	Genel bilgiler	513
7.13.1.1	Giriş	513
7.13.1.2	Sodyum kloratın kullanımları	514
7.13.1.3	Üretim kapasitesi	514
7.13.1.4	Ekonomik faktörler	514
7.13.2	Uygulanan prosesler ve teknikler	514
7.13.2.1	Tuzlu su üretimi	515
7.13.2.2	Tuzlu su arıtma	516
7.13.2.3	Elektroliz	516
7.13.2.4	Kristalizasyon	516
7.13.2.5	Kurutma	516
7.13.2.6	Depolama	517
7.13.3	Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri	517
7.13.3.1	Genel tüketim ve emisyon seviyeleri	517
7.13.3.2	Girdi, hammadde ve enerji tüketimi	518
7.13.3.2.1	Sodyum klorat	518
7.13.3.2.2	Su	518
7.13.3.2.3	Enerji	518
7.13.3.2.4	Yardımcı maddeler.....	519
7.13.3.3	Ürünler ve yan ürünler	519
7.13.3.4	Sodyum klorat prosesinden salınan emisyonlar	519
7.13.3.4.1	Havaya salınan emisyonlar	519
7.13.3.4.2	Suya salınan emisyonlar	520
7.13.3.4.3	Katı atıklar	520
7.13.4	Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler.....	520
7.13.4.1	Düşük enerji tüketimi.....	521
7.13.4.2	Yüksek hidrojen kullanımı.....	522
7.13.4.3	Yüksek ikincil ısı kullanımı	523
7.13.4.4	Yüksek geri dönüşüm oranı	523
7.13.4.5	Havaya, yüzey sularına ve yeraltı sularına salınan emisyonların azaltılması	524
7.13.4.5.1	Havaya salınan emisyonların azaltılması	524
7.13.4.5.2	Yüzey sularına ve yeraltı sularına salınan emisyonların azaltılması	525
7.13.4.6	Tehlikeli atık miktarının azaltılması	526
7.13.5	Sodyum klorat üretimi için Mevcut En İyi Teknikler.....	526
7.14	Sodyum perborat.....	528
7.14.1	Genel bilgiler	528
7.14.1.1	Giriş	528
7.14.1.2	Üretimin tarihçesi	529
7.14.1.3	Üretim prosesi.....	529
7.14.1.4	Endüstriyel sektörlerde kullanımları	529
7.14.1.5	Üretim kapasitesi	529
7.14.1.6	Sosyo ekonomik hususlar	530
7.14.2	Kullanılan endüstriyel prosesler	530
7.14.2.1	Proses kimyası	530
7.14.2.2	Üretim prosesi.....	530
7.14.2.2.1	Sodyum perborat tetrahidrat üretimi	530
7.14.2.2.2	Sodyum perborat monohidrat üretimi	532
7.14.3	Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri	533
7.14.3.1	Hammaddeler.....	533
7.14.3.2	Altyapı hizmetleri	533
7.14.3.2.1	Buhar	533
7.14.3.2.2	Soğutma ortamı	533
7.14.3.2.3	Elektrik enerjisi.....	534
7.14.3.2.4	Doğal gaz	534

7.14.3.2.5	Toplam enerji tüketimi.....	534
7.14.3.3	Emisyonlar.....	535
7.14.3.3.1	Toz emisyonları	535
7.14.3.3.2	Su emisyonları	535
7.14.4	Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler.....	535
7.14.4.1	Sodyum perborat üretiminde kullanılan saf hammaddeler	536
7.14.4.2	Ara ürün (metaborat çözeltisi) üretimi	537
7.14.4.3	Metaborat çözeltisinin saflaştırılması/atık hususu	537
7.14.4.4	Perborat tetrahidratın kristalizasyonu	538
7.14.4.5	Kristallerin ana likörden ayrılması.....	539
7.14.4.6	Sodyum perboratın kurutulması ve egzoz havasının saflaştırılması	540
7.14.4.7	Proseste optimum su dengesi/minimum atık su	541
7.14.5	Sodyum Perborat Üretimi için Mevcut En İyi Teknikler	542
7.15	Sodyum perkarbonat.....	544
7.15.1	Genel bilgiler	544
7.15.1.1	Giriş	544
7.15.1.2	Üretimin tarihçesi	544
7.15.1.3	Üretim prosesleri	545
7.15.1.4	Endüstriyel sektörlerde kullanımları	545
7.15.1.5	Üretim kapasitesi	545
7.15.1.6	Sosyo ekonomik hususlar	545
7.15.2	Kullanılan endüstriyel prosesler	546
7.15.2.1	Proses kimyası	546
7.15.2.2	Üretim prosesleri	546
7.15.2.2.1	Kristalizasyon prosesi	546
7.15.2.2.2	Püskürtme-granülasyon prosesi	548
7.15.2.2.3	Kaplama prosesi	550
7.15.3	Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri	550
7.15.3.1	Hammaddeler.....	550
7.15.3.2	Altyapı hizmetleri	550
7.15.3.2.1	Isıl ortam (buhar ve doğal gaz)	550
7.15.3.2.2	Soğutma ortamı	551
7.15.3.2.3	Elektrik enerjisi.....	551
7.15.3.2.4	Toplam enerji tüketimi.....	551
7.15.3.3	Emisyonlar.....	551
7.15.3.3.1	Toz emisyonları	551
7.15.3.3.2	Su emisyonları	552
7.15.4	Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler.....	552
7.15.4.1	Sodyum perkarbonat üretiminde kullanılan hammaddeler	552
7.15.4.2	Sodyum perkarbonat üretiminde enerji tüketimi.....	553
7.15.4.3	Egzoz havasının saflaştırılması.....	554
7.15.4.4	Prosesten çıkan atık su miktarının en aza indirilmesi	555
7.15.5	Sodyum Perkarbonat Üretimi için Mevcut En İyi Teknikler	556
7.16	Sodyum sülfat ve ilgili ürünler.....	558
7.16.1	Genel Bilgiler	558
7.16.1.1	Giriş	558
7.16.1.2	Kimyasallar.....	558
7.16.1.3	Gerekli bilgiler.....	558
7.16.1.3.1	Avrupa'daki üretim bölgeleri	558
7.16.1.3.2	Sülfat pazarları.....	559
7.16.1.3.3	AB-15 ülkelerinde ticaret.....	559
7.16.2	Kullanılan endüstriyel prosesler	560
7.16.2.1	Giriş	560
7.16.2.2	Birincil prosesler.....	560
7.16.2.2.1	Kükürdün yakılması	560
7.16.2.2.2	Kükürt dioksit ve alkali reaksiyonu	561
7.16.2.2.3	Santrifüjleme, kurutma ve paketleme	562
7.16.2.3	İlgili prosesler.....	562
7.16.2.3.1	Hammaddelerin depolanması ve kullanılması	562
7.16.2.3.2	Proses kontrol teknikleri	563
7.16.2.3.3	Hava azaltma teknikleri	563
7.16.2.3.4	Diğer atıkların arıtılması	563
7.16.2.3.5	Emisyon ölçümü ve verilerin kullanımı	563

7.16.2.3.6	Enerji ve ısı geri kazanımı	564
7.16.2.3.7	Koku	564
7.16.2.3.8	İşletmeden çıkarma	564
7.16.2.3.9	Yönetim, tasarım ve eğitim.....	564
7.16.2.3.10	Proses entegre teknikler	564
7.16.3	Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri.....	565
7.16.3.1	Hammadde ve enerji tüketimi	565
7.16.3.1.1	Hammaddeler	565
7.16.3.1.2	Su.....	565
7.16.3.1.3	Enerji	566
7.16.3.2	Başlıca çevresel salımlar	566
7.16.3.3	Temel çevresel konular	567
7.16.3.3.1	Havaya salınan emisyonlar	567
7.16.3.3.2	Suya salınan emisyonlar	567
7.16.3.3.3	Katı atıklar	567
7.16.4	Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler	567
7.16.4.1	Havaya salınan kükürt bileşiklerinin en aza indirilmesi	567
7.16.4.2	SO ₂ ve H ₂ S emisyonlarını azaltma teknolojileri.....	568
7.16.4.3	Sodyum sülfid üretiminde kullanılan toz giderme sistemleri	569
7.16.4.4	Suya salımları en aza indirme teknikleri	570
7.16.4.5	Sodyum sülfid üretiminden kaynaklı toprağa salımların azaltılması	571
7.16.4.6	Sodyum sülfid ve ilgili ürünlerin üretimi için Mevcut En İyi Teknikler.....	572
7.17	Çinko oksit	574
7.17.1	Genel bilgiler	574
7.17.1.1	Giriş	574
7.17.1.2	Çinko oksit üretimiyle ilgili temel veriler	574
7.17.2	Kullanılan endüstriyel prosesler	575
7.17.2.1	Doğrudan proses	576
7.17.2.2	Dolaylı proses	577
7.17.2.2.1	Elektrotermal	577
7.17.2.2.2	Mufla	578
7.17.2.2.3	Rektifikasyon	579
7.17.2.2.4	Retort	579
7.17.2.2.5	Döner fırın	580
7.17.2.3	Islak kimyasal proses	581
7.17.3	Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri	581
7.17.4	Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler.....	583
7.17.4.1	Çinko oksit üretimi için doğrudan proses	584
7.17.4.2	Çinko oksit üretimi için kullanılan dolaylı prosesler	585
7.17.4.2.1	Elektrotermal proses	585
7.17.4.2.2	Mufla prosesi	586
7.17.4.2.3	Rektifikasyon prosesi.....	586
7.17.4.2.4	Retort prosesi.....	587
7.17.4.2.5	Döner fırın prosesi	588
7.17.4.3	Islak kimyasal prosesle çinko oksit üretimi	589
7.17.5	Çinko Oksit Üretimi için Mevcut En İyi Teknikler	590
8	LVIC-S ENDÜSTRİSİNDE YAYGIN OLARAK UYGULANAN AZALTICI ÖNLEMLER	593
8.1	Genel açıklamalar	593
8.2	LVIC-S endüstrisi kaynaklı havaya salınan emisyonlar	594
8.2.1	LVIC-S proseslerinde yaygın olarak görülen hava kirleticileri.....	594
8.2.2	LVIC-S endüstrisinde havaya salınan emisyonların kaynakları.....	595
8.2.3	Havaya salınan genel kirleticilerin azaltılması.....	596
8.2.3.1	Klor	596
8.2.3.2	Hidrojen klorür	597
8.2.3.3	Kükürt dioksit.....	597
8.2.3.4	Azot oksitleri.....	598
8.2.3.5	Amonyak	598
8.2.3.6	UOB	598
8.2.3.7	Toz	599
8.2.3.8	Karbonmonoksit.....	600
8.2.3.9	Karbondioksit.....	600
8.2.4	Havaya salınan emisyonları azaltıcı veya önleyici önlemler.....	601

8.2.4.1	Havaya salınan emisyonları azaltmada kullanılan teknikler	602
8.3	LVIC-S endüstrisi kaynaklı suya salınan emisyonlar	605
8.3.1	LVIC-S proseslerinde yaygın olarak görülen su kirleticileri	605
8.3.2	LVIC-S endüstrisinde suya salınan emisyonların kaynakları	605
8.3.3	Suya salınan genel kirleticilerin azaltılması	606
8.3.3.1	Klorürler	607
8.3.3.2	Sülfatlar	607
8.3.3.3	Fosfatlar	607
8.3.3.4	Amonyak	607
8.3.3.5	Florürler	607
8.3.3.6	Metaller ve ağır metaller	607
8.3.3.7	İnorganik maddeler	607
8.3.3.8	Askıdaki maddeler	608
8.3.4	Su kirleticilerinin kontrol edilmesi için uygulanan önlemler	608
8.3.4.1	Havaya salımları azaltıcı veya önleyici önlemler	608
8.3.4.2	Atık su boşaltımının en aza indirilmesi	609
8.3.4.3	Suyun toplanması	609
8.3.4.3.1	Proses suları	609
8.3.4.3.2	Saha drenaj suları	610
8.3.4.3.3	Soğutma suları	610
8.3.4.4	Arıtma sistemleri	610
8.3.4.4.1	Tesis arıtma işlemi	610
8.3.4.4.2	Birincil arıtma	610
8.3.4.4.3	İkincil/üçüncül sistemler	611
8.4	LVIC-S endüstrisi için geçerli katı atıklar	612
8.4.1	Toprak kirleticileri	612
8.4.2	Atık salımlarını azaltıcı veya önleyici önlemler	612
8.4.3	LVIC-S endüstrisinde atık kontrolü	613
8.5	İlgilenilmesi gereken diğer çevresel hususlar	613
8.5.1	Titreşim	613
8.5.2	Gürültü emisyonları	614
8.5.3	Isı emisyonları	614
8.6	Yol verme, kapatma ve anormal işletim koşulları	614
8.6.1	Yol verme ve kapatma	614
8.6.2	Anormal işletim koşulları	614
8.7	Çevresel performansın iyileştirilmesi	615
8.8	LVIC-S endüstrisinin çevresel etkisinin azaltılmasına yönelik önlemler	616
8.8.1	Entegre çevre korumasının uygulanmasına yönelik yönetim teknikleri	616
8.8.1.1	Üst yönetim taahhüdü	617
8.8.1.2	Kuruluş ve sorumluluk	617
8.8.1.3	Bakım	618
8.8.1.4	Proses kontrolü	618
8.8.1.5	Atıkların en aza indirilmesi	618
8.8.1.6	Tasarım	618
8.8.1.7	Eğitim	618
8.8.1.8	Finans ve muhasebe	618
8.8.2	Kaynakların dikkatli kullanılması	619
8.8.2.1	Hammaddeler	619
8.8.2.2	Entegre tesisler veya tek bir tesiste değerli ürünlerin işlenmesi	619
8.8.2.3	Maliyet ve konum arasındaki ilişki	619
8.8.2.4	Proses maddeleri ve yardımcı ürünler	620
8.8.3	Enerji ve yardımcı servisler	620
8.8.3.1	Pinch Teknolojisi	621
8.9	Çevre yönetimi araçları	621
8.10	Çevre Yönetimi İçin Mevcut En İyi Teknikler	628
9	LVIC-S ENDÜSTRİSİNDE YENİ GELİŞTİRİLEN TEKNİKLER	631
9.1	Giriş	631
9.2	Soda külü	631
9.2.1	Soda külü tesisinin amonyak tesisiyle birleştirilmesi	631
9.2.2	Soda külü tesisinde karbonlaştırma bölümünde yapılan yenilikler	632
9.3	Titanyum dioksit	633
9.3.1	Klorür prosesi	633

9.3.2	Sülfat prosesi.....	633
9.3.2.1	Sürekli parçalama.....	634
9.3.2.2	Akışkan yataklı kalsinasyon.....	634
9.3.2.3	Liç öncesi ve liç sonrası güçlü ve zayıf asit süzöntülerinin ozmosu	634
9.3.2.4	Güçlü ve zayıf asit filtratlarından solventle sülfat metallerinin ekstraksiyonu.....	634
9.3.2.5	Sulu çözeltiden solventle TiOSO ₄ ve TiCl ₄ ekstraksiyonu	634
9.3.2.6	Hidrometalurjik proses- TiOSO ₄ ve TiCl ₄ çözeltilerinin hidrolizi.....	635
9.3.3	Klorür ve sülfat prosesi bitirme tesisleri	635
9.3.4	Yeni ürünler ve beraber ürünler	635
9.3.4.1	Ara titanyum oksihidrat.....	635
9.3.4.2	Demir sülfat.....	635
9.4	Karbon siyahı	636
9.4.1	Genel bakış – yeni geliştirilen teknikler/gelecekte yapılacak gelişmeler	636
9.4.2	Kurutucularda düşük NOX	637
9.5	Sentetik amorf silika.....	637
9.6	İnorganik fosfatlar	637
9.7	Seçilmiş örnek LVIC-S endüstrisi ürünleri	637
9.7.1	Silisyum karbür	637
9.7.1.1	Yeni geliştirilen teknikler.....	637
9.7.1.2	İşletimdeki potansiyel yeni gelişmeler	637
9.7.1.2.1	Geleneksel fırın	637
9.7.1.2.2	Freiland fırını.....	637
10	SON NOTLAR.....	639
10.1	Gerekli bilgiler	639
10.2	Kilometre taşları	639
10.3	LVIC-S endüstrisi hakkındaki nihai toplantı.....	641
10.4	Nihai toplantıda varılan fikir birliği derecesi	642
10.5	Sonraki çalışmalar için öneriler.....	642
	REFERANSLAR.....	645
	GLOSSARY OF TERMS AND ABBREVIATIONS	649
11	EKLER.....	657
11.1	Ek 1- Temel inorganik bileşik sınıfları.....	657
11.2	Ek 2 - LVIC-S endüstrisinde seçili temel işlemler	658
11.2.1	Boyut küçültme	658
11.2.2	Çöktürme.....	658
11.2.3	Filtrasyon	658
11.2.4	Kurutma	659
11.3	Ek 3- LVIC-S endüstrisinde teknoloji kullanımı, tesis tasarımı, bakım, işletme, çevre koruması ve tesisin işletmeden çıkarılması için iyi çevre uygulamaları (GEP).....	660
11.3.1	LVIC-S endüstrisinde teknoloji kullanımına ilişkin GEP	660
11.3.2	LVIC-S endüstrisinde tesis tasarımına ilişkin GEP.....	661
11.3.3	LVIC-S endüstrisinde tesis tasarımına ilişkin GEP.....	662
11.3.4	LVIC-S endüstrisinde tesis işletimine ilişkin GEP	663
11.3.5	LVIC-S endüstrisinde çevresel etkinin azaltılmasına ilişkin GEP	665
11.3.6	LVIC-S endüstrisinde tesisi işletmeden çıkarmaya ilişkin GEP	666

Şekillerin Listesi

Şekil 1.1	Dünya kimyasal satışlarının coğrafi dağılımı	2
Şekil 1.2	AB'nin küresel kimyasal üretimindeki payı düşmektedir	2
Şekil 1.3	AB kimya sanayisi satışları coğrafi dağılımı	3
Şekil 1.4	AB kimya sanayisi satışları sektörel dağılımı	3
Şekil 1.5	AB kimyasal toplam sanayi ve GSYH büyümesi	5
Şekil 1.6	AB-15 kimya sanayisinin sektörler itibarıyla üretim büyümesi	5
Şekil 1.7	Kaynaklar itibarıyla EU kimya sanayisi enerji tüketimi	6
Şekil 1.8	AB kimya sanayisi enerji verimliliği	7
Şekil 1.9	AB kimya sanayisi AR-GE harcamaları	7
Şekil 1.10	AB kimya sanayisi CO ₂ emisyonları, enerji tüketimi ve üretimi	8
Şekil 1.11	AB kimya sanayisi belirli CO ₂ emisyonları rakamları	8
Şekil 1.12	AB kimya sanayisi sera gazı emisyonları	9
Şekil 1.13	AB kimya sanayisi emisyonları ve performansı	9
Şekil 1.14	LVIC-S ve SIC tesisleri arasındaki sınırla birlikte inorganik kimya kompleksi	11
Şekil 1.15	Soda ailesi ürünlerinin elde edildiği entegre soda külü kompleksi	12
Şekil 1.16	Kimyasal proses sanayilerinin temel ihtiyaçlarla bağlantıları	13
Şekil 1.17	AB-25'te LVIC-S temel ürün tesislerinin dağılımı	19
Şekil 2.1	AB-25 ve dışındaki soda külü tesislerinin dağılımı (Solvay prosesi, 2002)	38
Şekil 2.2	Solvay prosesi ile soda külü imalatı proses akış şeması	42
Şekil 2.3	Rafine sodyum bikarbonat imalatı proses akış şeması	66
Şekil 2.4	Soda külü üretiminde hammadde, ürün ve atıklar arasındaki bağlantılar	89
Şekil 2.5	Damıtma atıksuları kaba katı kısım ayırma işlemi	93
Şekil 3.1	Titanyum dioksit pigmenti emtia ürünü trend fiyatları	106
Şekil 3.2	Özet akış şeması – TiO ₂ klorür prosesi yolu	109
Şekil 3.3	Greatham tesisi 2002 yılı ana hammadde girdileri ve ürünleri	124
Şekil 3.4	Genel akış şeması – sülfat prosesi ile titanyum dioksit üretimi	143
Şekil 3.5	Genel sülfürik asit geri dönüşüm proses şeması – TiO ₂ sülfat yolu	149
Şekil 3.6	Ana hammadde girdileri ve ürünleri - Grimsby tesisi, 2002	161
Şekil 3.7	Grimsby Works TiO ₂ üretimi ile ilgili CO ₂ emisyonları, sülfat prosesi	162
Şekil 3.8	Grimsby Works sülfat yolu ile TiO ₂ üretimi sıvı atık sülfat yükü	163
Şekil 3.9	Grimsby Works sülfat yolu ile TiO ₂ üretimi birim enerji tüketimi	163
Şekil 3.10	TiO ₂ imalatı LCA çalışması entegre yaklaşımı	191
Şekil 3.11	TiO ₂ imalatı LCA envanter çalışması kabulleri	192
Şekil 3.12	Aşama aşama TiO ₂ pigmenti imalatı brüt primer enerji talebi	193
Şekil 3.13	LCA çalışmasında analiz edilen kükürt oksit emisyonları	194
Şekil 3.14	LCA çalışmasında analiz edilen suya verilen asit deşarjları	195
Şekil 3.15	TiO ₂ sanayisi ile ilgili tam işlem zincirinde üretilen katı atıklar	196
Şekil 4.1	Fırın siyahı prosesi	209
Şekil 4.2	Yaş toplama prosesinde kullanılan toplama makinesi	211
Şekil 4.3	Fırın siyahı prosesinin örnek muhtemel prosesi	212
Şekil 4.4	Gaz siyahı prosesi	213
Şekil 4.5	Termal siyahı prosesi	214
Şekil 4.6	Akışkan yataкта karbon siyahı yükseltgenme işlemi ekipmanları	216
Şekil 4.7	Hammadde kükürt seviyesi ile özgül SO ₂ emisyonu arasındaki ilişki	232
Şekil 5.1	Silika polimorfları	256
Şekil 5.2	Ticari olarak önemli sentetik amorf silikaların farklı formları	257
Şekil 5.3	Batı Avrupa sentetik amorf pirojenik silika tüketimi	260
Şekil 5.4	Batı Avrupa sentetik amorf çöktürülmüş silika tüketimi	260
Şekil 5.5	Batı Avrupa sentetik amorf silika jel tüketimi	261
Şekil 5.6	Sentetik amorf pirojenik silika oluşumu	262
Şekil 5.7	Pirojenik silika üretiminde kullanılan hammadde yolları	263
Şekil 5.8	Bir sentetik amorf pirojenik silika tesisinin ana üniteleri	263
Şekil 5.9	Alt ünite seviyesinde sentetik amorf pirojenik silika proses akış şeması	264
Şekil 5.10	Çöktürülmüş silika üretim prosesi akış şeması	266
Şekil 5.11	Silika jel üretim prosesi akış şeması	268
Şekil 6.1	İnorganik fosfat sanayisinin farklı sektörleri arasındaki ilişki	296
Şekil 6.2	STPP üretiminde uygulanan proses yolları ve proses adımları	302
Şekil 6.3	Proses şeması - yeşil asit nötralizasyon ve saflaştırması	303

Şekil 6.4	Fosfat kayası - ana ardıl prosesler ve uygulamalar	321
Şekil 6.5	Blok diyagram - dikalsiyum fosfat (DCP) prosesi	323
Şekil 6.6	Blok diyagram - monokalsiyum fosfat (MCP) prosesi	324
Şekil 6.7	Blok diyagram - kalsiyum-magnezyum fosfat (CaMgP) prosesi	325
Şekil 6.8	Blok diyagram - magnezyum fosfat (MgP) prosesi	326
Şekil 6.9	Blok diyagram - sodyum-kalsiyum-magnezyum fosfat (NaCaMgP) prosesi	327
Şekil 6.10	Blok diyagram – hidroklorik aside dayalı dikalsiyum fosfat prosesi yolu	329
Şekil 7.1:	Kuru fluorspar prosesiyle alüminyum florür üretiminin akış şeması	345
Şekil 7.2:	Tipik bir kalsiyum karbür üretim prosesinin akış şeması	358
Şekil 7.3:	Cologne, Almanya'da CS ₂ tesisinde karbon disülfür üretiminin akış şeması	370
Şekil 7.4:	Demir klorür üretimi prosesi akış şeması	377
Şekil 7.5:	Proses akış şeması – demir sülfat üretimi	381
Şekil 7.6:	Proses akış şeması – demir sülfat monohidrat üretimi	384
Şekil 7.7:	Proses akış şeması – demir sülfatın kurutulmasından kurutulmuş FeSO ₄ .7H ₂ O ve FeSO ₄ .H ₂ O elde edilmesi (demir sülfat)	387
Şekil 7.8:	Demir sülfatın nitrik ve sülfürik asitlerle reaksiyonu sonucunda oluşan ferrik sülfat	391
Şekil 7.9:	Demir sülfatın doğrudan oksitlenmesi elde edilen ferrik sülfat	392
Şekil 7.10:	Kurutulmuş ferrik sülfat üretimi	392
Şekil 7.11:	Proses akış şeması – ferrik klorür sülfat üretimi	398
Şekil 7.12:	Demir oksit pigmenti üretimi akış şeması	400
Şekil 7.13:	Kurşun oksit üretimindeki farklı proses adımlarını gösteren proses sınırları	407
Şekil 7.14:	Karıştırmalı reaktörde ön oksitleme	408
Şekil 7.15:	Döner fırında ön oksitleme	409
Şekil 7.16:	Kesikli fırında ikincil oksitleme	410
Şekil 7.17:	Borulu fırında ikincil oksitleme	410
Şekil 7.18:	Döner fırında ikincil oksitleme	411
Şekil 7.19:	Kurşun oksit üretimi kaynaklı emisyonlar	413
Şekil 7.20:	Kurşun oksit endüstrisinde kullanılan torba filtre sistemi örneği	414
Şekil 7.21:	Kaset tipi filtre sisteminin çalışma prensibi	415
Şekil 7.22:	Hollanda'da magnezyum oksit (DBM) üretimi akış şeması	425
Şekil 7.23:	Dört farklı sodyum silikatın üretimine ilişkin akış şeması	439
Şekil 7.24:	SiO ₂ /Na ₂ O sisteminin erime şeması	441
Şekil 7.25:	Bir tank fırınının çalışma prensibi	441
Şekil 7.26:	Tank fırını ile sodyum silikat üretimi akış şeması	442
Şekil 7.27:	Döner ocaklı fırın ile sodyum silikat üretimi akış şeması	443
Şekil 7.28:	Bir döner ocaklı fırınının çalışma prensibi	444
Şekil 7.29:	Rejeneratörlere göre ısı geri kazanımı	445
Şekil 7.30:	Tank fırını ile sodyum silikat üretimi kaynaklı emisyonlar	445
Şekil 7.31:	Bir sodyum silikat tesisindeki (döner ocaklı fırın) ısı geri kazanım prensibi	447
Şekil 7.32:	Döner ocaklı fırın ile sodyum silikat üretimi kaynaklı emisyonlar	448
Şekil 7.33:	Silisyum karbür üretiminin basitleştirilmiş şeması	460
Şekil 7.34:	Zeolit A üretim prosesinin akış şeması	479
Şekil 7.35:	Zeolit Y üretim prosesinin akış şeması	480
Şekil 7.36:	Farklı formlarda CaCl ₂ üretiminin proses akış şeması	490
Şekil 7.37:	Asit-kireçtaşı nötralizasyon yoluyla CaCl ₂ üretimi için basitleştirilmiş proses akış şeması	492
Şekil 7.38:	PCC üretimi için proses akış şeması	505
Şekil 7.39:	Sodyum klorat üretimi- akış şeması	515
Şekil 7.40:	Sodyum perborat tetrahidrat üretimini gösteren akış şeması	531
Şekil 7.41:	Sodyum perborat monohidrat üretimini gösteren akış şeması	532
Şekil 7.42:	Kristalizasyon prosesiyle sodyum perkarbonat üretimi	547
Şekil 7.43:	Püskürtme-granülasyon prosesiyle sodyum perkarbonat üretimi	549
Şekil 7.44:	Sülfür kimyasallarının Avrupa'daki pazar sektörü dağılımı	559
Şekil 7.45:	Kükürt dioksit üretmek için sülfürün yakılmasına ait akış şeması	561
Şekil 7.46:	Çinko oksit üretiminde kullanılan başlıca proses yöntemleri	576
Şekil 7.47:	Doğrudan prosesle ZnO üretimini gösteren akış şeması	577
Şekil 7.48:	Elektrokimyasal ZnO üretimini gösteren proses akış şeması	578
Şekil 7.49:	Mufra fırınlarında ZnO üretiminin proses akış şeması	578
Şekil 7.50:	Rektifikasyon prosesiyle ZnO üretimini gösteren akış şeması	579
Şekil 7.51:	Retortlarda ZnO üretimini gösteren proses akış şeması	580
Şekil 7.52:	Döner fırınlarda ZnO üretimini gösteren proses akış şeması	580
Şekil 7.53:	Islak kimyasal prosesle ZnO üretimini gösteren akış şeması	581

Tabloların listesi

Tablo 1.1	Küresel ölçekte sıralanan en büyük AB-15 kimya kuruluşları listesi.....	4
Tablo 1.2	LVIC - SIC sanayileri seçim kriterleri	14
Tablo 1.3	AB LVIC-S temel ürünleri kapasiteleri.....	18
Tablo 1.4	LVIC-S sanayisi tipik ünite prosesleri	25
Tablo 2.1	Ana soda külü üretim bölgeleri karşılaştırması (yaklaşık veriler).....	32
Tablo 2.2	Dünya soda külü imalat kapasitesi (referans yıl: 2002).....	37
Tablo 2.3	Avrupa soda külü kapasitesi ve üreticileri (referans yıl: 2002).....	37
Tablo 2.4	Soda külü imalat maliyetleri.....	40
Tablo 2.5	Solvay prosesine dayalı soda külü tesisi tesis alanları/işlemleri.....	43
Tablo 2.6	Ham ve saflaştırılmış tuzlu sular (tipik bileşim aralıkları)	47
Tablo 2.7	AB-25'te soda külü üretiminde kullanılan bazı kireçtaşlarının bileşimi	48
Tablo 2.8	Kireç fırınları koku (tipik bileşim aralıkları).....	49
Tablo 2.9	Soda külü prosesi ana çıkan akımları	50
Tablo 2.10	AB-25 soda külü tesislerine giren hammaddelerde bulunan ağır metaller	51
Tablo 2.11	Soda külü prosesi ana girdi/çıktı seviyeleri.....	53
Tablo 2.12	500 kt/yıl kapasiteli bir soda külü tesisine ilişkin hammadde tüketimi ve atık deşarjı.....	54
Tablo 2.13	Damıtma atıksuyu	59
Tablo 2.14	Avusturya soda külü üretimi atıksu deşarjları sınırlamaları	61
Tablo 2.15	Almanya-Rheinberg soda külü tesisi atıksularının özellikleri.....	62
Tablo 2.16	Tuzlu su saflaştırması atığı (tipik bileşim)	63
Tablo 2.17	Soda külü prosesi katı atıkları	63
Tablo 2.18	Dünya rafine sodyum bikarbonat yıllık kapasiteleri (referans yıl: 2002)	64
Tablo 2.19	Avrupa rafine sodyum bikarbonat kapasitesi ve üreticileri (referans yıl: 2002).....	64
Tablo 2.20	AB-15 rafine sodyum bikarbonat tüketimi (referans yıl: 2002)	65
Tablo 2.21	Bikarbonasyon kolonlarından çıkan, kireç fırın gazı ile birlikte püskürtülen baca gazı (vent)66	
Tablo 2.22	Soda külü üretiminde enerji tüketim aralıkları	68
Tablo 2.23	Temizlik sonrası kireç fırınları baca gazı (vent).....	70
Tablo 2.24	Kireçtaşı kalsinasyonu tipik gaz bileşimi	70
Tablo 2.25	Temizlik sonrası kolon bölümü baca gazı (vent).....	71
Tablo 2.26	Yıkama sonrası filtre gazı	72
Tablo 2.27	Bu bölümde tanımlanan her bir teknikte ilgili bilgi dağılımı	79
Tablo 2.28	Damıtma deşarjı kaba katı kısım ayırma işlemi	94
Tablo 3.1	1996 dünya TiO ₂ pigmenti tüketimi	103
Tablo 3.2	TiO ₂ kullanımı yıllık büyüme oranları (1993-2000, %)	103
Tablo 3.3	Dünya TiO ₂ pigmenti üretimi	103
Tablo 3.4	Bölgeler itibarıyla 1995 dünya TiO ₂ pigmenti üretim kapasiteleri.....	104
Tablo 3.5	2002 AB-25 (artı Norveç) TiO ₂ pigmenti üretim kapasiteleri	104
Tablo 3.6	Çevresel iyileştirme sermaye maliyetleriyle birlikte TiO ₂ sanayisi tesis bilgileri	107
Tablo 3.7	Titanyum dioksit sanayisi ana mineral hammaddeleri bileşenleri	110
Tablo 3.8	Ana hammaddelerin TiO ₂ içeriği.....	114
Tablo 3.9	Klor kullanımı	115
Tablo 3.10	Kok kullanımı.....	115
Tablo 3.11	Kireç ve kömür kullanımı	115
Tablo 3.12	Yağ kullanımı.....	116
Tablo 3.13	Titanyum tetraklorürü yükseltgemek için kullanılan saf oksijen.....	116
Tablo 3.14	Aşındırıcı katı kullanımı.....	116
Tablo 3.15	Kostik soda çözeltisi kullanımı	116
Tablo 3.16	Klorür prosesine dayalı TiO ₂ üretimi 1999 enerji tüketimi	117
Tablo 3.17	Klorür prosesi su tüketimi	118
Tablo 3.18	Toz ve NO _x emisyonları – TiO ₂ üretimi, klorür prosesi	118
Tablo 3.19	Klorlama kaynaklı havaya verilen emisyonlar – TiO ₂ üretimi, klorür prosesi	119
Tablo 3.20	Hidrojen klorür emisyonları verileri.....	119
Tablo 3.21	Atık katı metal klorürleri işlemi kaynaklı havaya verilen emisyonlar.....	120
Tablo 3.22	Yükseltgenme kaynaklı havaya verilen emisyonlar	120
Tablo 3.23	Toz ve NO _x , bitim işlemleri bölümü – TiO ₂ üretimi, klorür prosesi	121
Tablo 3.24	Suya verilen metal emisyonları – klorür yolu ile TiO ₂ üretimi	121
Tablo 3.25	Suya verilen hidroklorik asit ve askıda katı madde emisyonları	122
Tablo 3.26	Suya verilen askıda katı madde ve klorür emisyonları – TiO ₂ klorür prosesi	122
Tablo 3.27	Klorlama ünitesinden çıkan düzenli depolama alanına verilen atıklar	123
Tablo 3.28	Nötralizasyon veya kavurma yoluyla metal klorür işleminden kaynaklanan katı madde emisyon seviyeleri	123

Tablo 3.29	Greatham Works TiO ₂ tesisi 1999-2002 emisyonları, klorür prosesi	125
Tablo 3.30	Bu bölümde tanımlanan her bir teknikle ilgili bilgi dağılımı	126
Tablo 3.31	Gazlar için azaltım sistemleri – klorür prosesi ile TiO ₂ üretimi	134
Tablo 3.32	Azaltım sistemleri – klorür prosesi kullanılarak TiO ₂ tesisleri sıvı ve katı emisyonları ...	139
Tablo 3.33	Klorür prosesi yolu ile TiO ₂ tesisleri 1999 yılı enerji kullanımı	140
Tablo 3.34	Ana mineral hammaddesi bileşenleri – TiO ₂ üretimi, sülfat prosesi 2004	142
Tablo 3.35	Sülfat prosesinde ana titanyumlu hammaddelerin kullanımı	151
Tablo 3.36	Sülfat prosesi ile titanyum dioksit üretiminde sülfürik asit kullanımı	151
Tablo 3.37	Hurda demir kullanımı	152
Tablo 3.38	Kullanılan malzemeler - azaltım sistemleri sulu emisyonları ve bitim işlemleri bölümü ..	152
Tablo 3.39	TiO ₂ üretimi enerji tüketimi - sülfat prosesi	153
Tablo 3.40	Sülfat prosesi yoluyla TiO ₂ üretimi enerji kullanımı	155
Tablo 3.41	Sülfat prosesi yoluyla TiO ₂ üretimi su tüketimi	155
Tablo 3.42	Toz ve NO _x işlemleri bölümü – TiO ₂ üretimi, sülfat prosesi	156
Tablo 3.43	Ayrıştırma bölümü gaz emisyonları – TiO ₂ üretimi, sülfat prosesi	156
Tablo 3.44	İndirgenme adımı hidrojen emisyonları	157
Tablo 3.45	Kalsinasyon gaz emisyonları – TiO ₂ üretimi, sülfat prosesi	157
Tablo 3.46	Bitim işlemleri bölümü toz emisyonları – TiO ₂ üretimi, sülfat prosesi	158
Tablo 3.47	Sülfat prosesine dayalı TiO ₂ üretimi kaynaklı başlıca sulu emisyonlar	159
Tablo 3.48	Ayrıştırıcı artığı kaynaklı toprağa verilen atıklar (sülfat prosesi yoluyla TiO ₂ üretimi için)	160
Tablo 3.49	Sulu emisyonların nötralizasyonundan kaynaklanan toprağa verilen atıklar, sülfat prosesi	160
Tablo 3.50	Grimsby Works 2002 ayrıntılı yıllık emisyonları, sülfat prosesi	164
Tablo 3.51	Bu bölümde tanımlanan her bir teknikle ilgili bilgi dağılımı	165
Tablo 3.52	Gaz emisyonları işlem performansı/maliyetleri – ayrıştırma, sülfat prosesi	176
Tablo 3.53	Gaz emisyonları işlem performansı/maliyetleri – kalsinasyon, sülfat prosesi	177
Tablo 3.54	Sıvı atık işlemi için kullanılan yöntemler, sülfat prosesi	179
Tablo 3.55	Güçlü ve zayıf asit atık işlemi maliyetleri ve performansı	180
Tablo 3.56	İki prosesin katışkı giderim bölümleri karşılaştırması	188
Tablo 3.57	LCA çalışmasında analiz edilen mineral hammadde seçenekleri	192
Tablo 3.58	LCA çalışmasında dikkate alınan sülfat prosesi seçenekleri	192
Tablo 3.59	TiO ₂ imalatı diğer LCA envanter çalışması kabulleri	192
Tablo 3.60	LCA çalışmasında ele alınan hammadde proses ortamı seçenekleri	193
Tablo 4.1	Karbon siyahı üretim kapasitesi (1996)	203
Tablo 4.2	Karbon siyahı üretimi: Avrupa tesis kapasitesi, sayısı ve yerleri	204
Tablo 4.3	Başlıca dünya karbon siyahı üreticileri	204
Tablo 4.4	Uygulama alanlarına göre toplam karbon siyahı satışlarının dağılımı	205
Tablo 4.5	Kuzey Amerika ve Avrupa karbon siyahı tesisleri izin verilen kükürt (S) seviyeleri	207
Tablo 4.6	Karbon siyahı üretiminde kullanılan imalat prosesleri ve hammaddeler	208
Tablo 4.7	Fırın siyahı prosesi muhtemel kirleticileri ve kaynakları	218
Tablo 4.8	Tipik karbon siyahı kuyruk gazı bileşimi aralıkları	219
Tablo 4.9	Fırın siyahı tesisleri tipik emisyon değerleri	221
Tablo 4.10	Kauçuk siyahı tesisleri tipik toplam elektrik enerjisi tüketimi	223
Tablo 4.11	Kauçuk siyahı fırın tesisi yaklaşık enerji dengesi	223
Tablo 4.12	Bu bölümde tanımlanan her bir teknikle ilgili bilgi dağılımı	225
Tablo 4.13	Birincil NO _x giderim önlemlerinin avantajları ve dezavantajları	228
Tablo 4.14	Karbon siyahı sanayisinde kullanılan hammaddenin kükürt ve azot içeriği	230
Tablo 4.15	Üç karbon siyahı tesisinin reel yıllık ortalama hammadde kükürt içeriği	231
Tablo 4.16	Avrupa ve ABD kuyruk gazı yakma kontrol cihazları	236
Tablo 4.17	Avrupa karbon siyahı tesisleri kuyruk gazı yakma cihazları özeti	237
Tablo 4.18	ABD karbon siyahı tesisleri kuyruk gazı yakma cihazları özeti	237
Tablo 4.19	Karbon siyahı sanayisi alev bacaları, yakma tesisleri, kazan ve CHP brüt yatırım maliyeti	238
Tablo 4.20	Bez filtre özellikleri	248
Tablo 4.21	Toz toplama tekniklerinin avantajları ve dezavantajları	249
Tablo 5.1	Tipik sentetik amorf pirojenik silikanın bileşimi	258
Tablo 5.2	Tipik sentetik amorf çöktürülmüş silika/silika jelin bileşimi	258
Tablo 5.3	2000 yılı sentetik amorf silika üretim miktarları	259
Tablo 5.4	Ürün grupları itibarıyla Avrupa sentetik amorf silika üreticilerinin yerleri	259
Tablo 5.5	Hammadde tüketimi – sentetik amorf pirojenik silika	273
Tablo 5.6	Enerji tüketimi - sentetik amorf pirojenik silika	273
Tablo 5.7	Emisyon derişimleri ve emisyon değerleri – sentetik amorf pirojenik silika	273
Tablo 5.8	Atık sınıflandırması - sentetik amorf pirojenik silika	274
Tablo 5.9	Ambalaj ve enerji geri kazanımı - sentetik amorf pirojenik silika	274

Tablo 5.10	Hammadde talebi - sentetik amorf çöktürülmüş silika ve silika jel.....	275
Tablo 5.11	Enerji tüketimi - sentetik amorf çöktürülmüş silika ve silika jel.....	275
Tablo 5.12	Atık üretimi - sentetik amorf çöktürülmüş silika ve silika jel.....	275
Tablo 5.13	Atıksu üretimi - sentetik amorf çöktürülmüş silika ve silika jel.....	275
Tablo 5.14	Toz emisyonları - sentetik amorf çöktürülmüş silika ve silika je.....	276
Tablo 5.15	Tipik emisyon miktarları – sentetik amorf çöktürülmüş silika ve silika jel.....	276
Tablo 5.16	Çöktürülmüş silika ve silika jel üretimi yakma üniteleri emisyonları.....	276
Tablo 5.17	Bu bölümde tanımlanan her bir teknikle ilgili bilgi dağılımı.....	278
Tablo 5.18	Proses entegre klor indirgeme seçenekleri karşılaştırması	279
Tablo 6.1	Fosfor içeren teknik ürün örnekleri.....	297
Tablo 6.2	Batı Avrupa STPP imalat kapasiteleri hakkında CEFIC verileri (2004).....	298
Tablo 6.3	Çevre boyutları – STPP prosesi: yeşil asit - ortofosfat çözeltisi.....	306
Tablo 6.4	Çevre boyutları – STPP prosesi: saflaştırılmış asit - ortofosfat çözeltisi.....	307
Tablo 6.5	Çevre boyutları – STPP prosesi: ortofosfat çözeltisi - kuru STPP.....	307
Tablo 6.6	Yeşil asit yolu ve saflaştırılmış asit yoluna (asit - kuru STPP) göre tüm proses elektrik tüketimi.....	307
Tablo 6.7	Tüketim ve emisyon seviyeleri – yeşil asit - ortofosfat çözeltisi.....	308
Tablo 6.8	Tüketim ve emisyon seviyeleri – saflaştırılmış asit - ortofosfat çözeltisi.....	308
Tablo 6.9	Tüketim ve emisyon seviyeleri – ortofosfat çözeltisi - kuru STPP.....	309
Tablo 6.10	Bu bölümde tanımlanan her bir teknikle ilgili bilgi dağılımı.....	310
Tablo 6.11	Ortofosfat çözeltisi derişimi adımı için mevcut teknikler.....	313
Tablo 6.12	STPP tesislerinde kullanılan emisyon azaltma tekniklerinin özellikler.....	315
Tablo 6.13	Yem fosfatlarının tahmini toplam Avrupa üretim kapasiteleri.....	322
Tablo 6.14	Tüketim değerleri - fosforik asit yoluyla dikalsiyum fosfat üretimi.....	330
Tablo 6.15	Emisyon değerleri - fosforik asit yoluyla dikalsiyum fosfat üretimi.....	330
Tablo 6.16	Tüketim değerleri - dikalsiyum fosfat üretimi, hidroklorik asit yolu.....	331
Tablo 6.17	Emisyon değerleri - dikalsiyum fosfat üretimi, hidroklorik asit yolu.....	331
Tablo 7.1:	2003 yılında bölgelere göre alüminyum florür kapasiteleri.....	343
Tablo 7.2:	Hammadde ve enerji taşıyıcı tüketimi.....	347
Tablo 7.3:	Havaya salınan emisyonlar – kuru fluorspar AlF ₃ üretim prosesi (2001).....	347
Tablo 7.4:	Denize deşarjlar – kuru fluorspar AlF ₃ üretim prosesi (2001).....	347
Tablo 7.5:	Islak FSA prosesinde hammadde ve enerji tüketimi.....	348
Tablo 7.6:	Islak FSA prosesi kullanılan AlF ₃ tesisinden havaya yayılan emisyonlar.....	348
Tablo 7.7:	Islak FSA prosesi kullanılan AlF ₃ tesisinden suya yayılan emisyonlar.....	349
Tablo 7.8:	Bu bölümde açıklanan her teknik için bilgi dökümü.....	349
Tablo 7.9:	Dünya genelinde kalsiyum karbür üretimi (kt/yıl).....	356
Tablo 7.10:	Kalsiyum karbür üretiminden kaynaklı tipik toz emisyonları ve emisyon kaynakları.....	359
Tablo 7.11:	Avusturya'da kalsiyum karbür üretiminden salınan atık su emisyonları.....	360
Tablo 7.12:	1984 yılında dünya genelinde karbon disülfür üretimi.....	368
Tablo 7.13:	Avrupa'daki karbon disülfür üreticileri ve üretim kapasitesi.....	369
Tablo 7.14:	Demir klorürün başlıca kullanım alanları.....	376
Tablo 7.15:	Demir klorür üretimindeki tipik tüketim ve emisyon değerleri.....	378
Tablo 7.16:	Demir sülfat heptahidratın başlıca kullanım alanları.....	380
Tablo 7.17:	Avrupa'daki başlıca demir sülfat heptahidrat üreticileri.....	380
Tablo 7.18:	Demir sülfat üretimindeki tipik tüketim ve emisyon değerleri.....	382
Tablo 7.19:	Demirli sülfat monohidratın başlıca kullanım alanları.....	384
Tablo 7.20:	Avrupa'daki başlıca demir sülfat monohidrat üreticileri (TiO ₂ üretimi hariç).....	384
Tablo 7.21:	Tüketim ve emisyon değerleri – demirli sülfat monohidrat üretimi.....	385
Tablo 7.22:	Demirli sülfat monohidratın başlıca kullanım alanları.....	386
Tablo 7.23:	Avrupa'daki başlıca demir sülfat heptahidrat/demir sülfat monohidrat üreticileri.....	387
Tablo 7.24:	Tüketim ve emisyon değerleri – kurutulmuş FeSO ₄ .7H ₂ O ve FeSO ₄ .H ₂ O.....	388
Tablo 7.25:	Ferrik sülfatın başlıca kullanım alanları.....	389
Tablo 7.26:	Avrupa'daki başlıca ferrik sülfat üreticileri.....	389
Tablo 7.27:	Nitrik asit ve sülfürik asit üretimi tipik değerleri.....	393
Tablo 7.28:	Basınçlı oksitlenme yöntemiyle ferrik sülfat üretimi tipik değerleri.....	393
Tablo 7.29:	Ferrik sülfat çözeltisinin katı Fe ₂ (SO ₄) ₃ ürününe dönüştürülmesi tipik değerleri.....	394
Tablo 7.30:	Avrupa'daki başlıca demir klorosülfat üreticileri.....	397
Tablo 7.31:	Tipik tüketim ve emisyon değerleri – demir klorosülfat üretimi.....	398
Tablo 7.32:	Demir oksit pigmentinin başlıca kullanım alanları.....	400
Tablo 7.33:	Avrupa'daki ana demir oksit pigmenti üreticisi.....	400
Tablo 7.34:	Demir oksit pigmenti tesis genelindeki enerji ve su tüketimi.....	401
Tablo 7.35:	Demir sülfat dehidrasyonu tipik emisyon değerleri.....	401
Tablo 7.36:	Kalsinasyon tipik emisyon değerleri.....	401
Tablo 7.37:	Demir oksit pigmenti üretimindeki tüketim ve emisyon değerleri.....	401

Tablo 7.38:	Yaygın kurşun oksit formları	404
Tablo 7.39:	AB-15 ülkelerinde yaygın olarak üretilen kurşun oksit türleri	405
Tablo 7.40:	AB-15 ülkelerinde pigment ve diğer bileşiklerin imalatında tüketilen kurşun miktarları	406
Tablo 7.41:	AB-15 ülkelerinde 'serbest piyasa' kurşun oksitleri için tahmini kurşun metali tüketimi	406
Tablo 7.42:	Kurşun oksit endüstrisinde kullanılan başlıca katı atık arıtma yöntemleri	415
Tablo 7.43:	Tipik bir kurşun oksit üretim tesisinde ton başına enerji tüketimi	416
Tablo 7.44:	Bir ton kurşun başına CO ₂ emisyonları	416
Tablo 7.45:	Avrupa'da çeşitli magnezyum oksit formlarını üreten tesisler	423
Tablo 7.46:	2000 yılında dünyanın geri kalan kısmında magnezya üretimi	424
Tablo 7.47:	2002 yılında Hollanda'daki magnezya tesisinin üretim kapasitesi	424
Tablo 7.48:	Suya salınan emisyonlar – ortalama konsantrasyonlar ve yıllık ortalama yük (Hollanda)	430
Tablo 7.49:	Almanya'daki sodyum silikat tesislerinin yerleri ve kapasiteleri	436
Tablo 7.50:	SiO ₂ /Na ₂ O ≥ 2 molar orana sahip tipik ticari sodyum silikat katı camlar	437
Tablo 7.51:	Ticari sodyum silikat çözeltilerine ait fiziksel veriler	438
Tablo 7.52:	Egzoz havası bileşimi – tank fırını ve doğal gaz kullanılan bir üretim tesisi	446
Tablo 7.53:	Atık gazdaki emisyon konsantrasyonları – tank fırını ve ağır yağ kullanılan bir üretim tesisi	446
Tablo 7.54:	Egzoz havasındaki kirletici emisyonları ve konsantrasyonları – döner ocaklı fırın	449
Tablo 7.55:	Katı su camı üretimindeki girdiler ve çıktılar	450
Tablo 7.56:	Hidrotermal yöntemle Na-silikat üretimindeki girdiler ve çıktılar	450
Tablo 7.57:	Avrupa'daki silisyum karbür üreticileri ve SiC tesislerinin kapasiteleri	459
Tablo 7.58:	Geleneksel fırın kullanımından kaynaklı özgül emisyonlar (Norveç'teki şirketler)	463
Tablo 7.59:	Freiland fırın kullanımından kaynaklı özgül emisyonlar (Hollandalı şirket)	464
Tablo 7.60:	Norveç'teki üç tesiste kullanılan koktaki kükürt içeriği (1993-2002) - yüzde olarak gösterilmiştir	466
Tablo 7.61:	Farklı tipteki zeolitlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri	475
Tablo 7.62:	Avrupa CEFIC üyesi devletlerde 2002 yılındaki Zeolit üretimi miktarları	476
Tablo 7.63:	Sentetik zeolit üretimi için hammadde ihtiyacı	481
Tablo 7.64:	Zeolit üretiminde enerji tüketimi	481
Tablo 7.65:	Zeolit üretimi sırasında toz parçacık salınımları	482
Tablo 7.66:	Zeolit üretimi sırasında atık su üretimi	482
Tablo 7.67:	Dünyadaki kalsiyum klorür pazarı- coğrafi bölgelere ve üretim şekline göre dağılım	488
Tablo 7.68:	Üretilen ürünün kalitesine göre Avrupa'daki kalsiyum klorür pazarı	488
Tablo 7.69:	Kalsiyum klorür ürün kaliteleri	488
Tablo 7.70:	Kalsiyum klorür likör üretimi için hammadde ve enerji girdileri	494
Tablo 7.71:	Derişik likörden katı kalsiyum klorür üretiminde enerji kullanımı	494
Tablo 7.72:	Kalsiyum klorür likörü üretiminin çevresel etkileri	495
Tablo 7.73:	Katı kalsiyum klorür üretiminin çevresel etkileri	495
Tablo 7.74:	PCC'nin Avrupa'daki tüketim dağılımı (referans yıl: 2002)	501
Tablo 7.75:	PCC üretiminin dünyadaki bölgelere göre dağılımı	502
Tablo 7.76:	AB-25 PCC kapasitesi ve üreticiler (referans yıl: 2003)	503
Tablo 7.77:	PCC üretim prosesindeki başlıca girdi/çıktı seviyeleri	506
Tablo 7.78:	Batı Avrupa'daki sodyum klorat üretim sahaları (2002 verileri)	514
Tablo 7.79:	Sodyum klorat üretim prosesindeki girdiler ve çıktılarının özeti	517
Tablo 7.80:	Sodyum klorat elektrolizinde elektrik enerjisi kullanımı	518
Tablo 7.81:	Sodyum klorat tesislerinde yardımcı kimyasalların tüketilmesi ve kullanımı	519
Tablo 7.82:	Sodyum perboratın endüstriyel sektörlerde kullanım alanları	529
Tablo 7.83:	Sodyum perborat tetrahidrat üretiminde kullanılan ana hammaddeler	533
Tablo 7.84:	2003 yılındaki sodyum perkarbonat kullanımı	545
Tablo 7.85:	Sodyum perkarbonat üretiminde ana hammaddelerin tüketimi	550
Tablo 7.86:	Sodyum sülfite ve ilgili ürünlerle ilgili bu bölüme dahil edilen kimyasallar	558
Tablo 7.87:	Sodyum sülfite ve ilgili ürünlerin Avrupa'daki üretim bölgeleri	559
Tablo 7.88:	Sodyum sülfite ve ilgili ürünlerin üretiminde kullanılan hammaddeler	565
Tablo 7.89:	Prosesle ilgili enerji dengesi- 'sülfitlerin' üretimi	566
Tablo 7.90:	'Sülfite' kimyasallarının üretimindeki proses emisyonlarının özeti	566
Tablo 7.91:	AB-15 ülkelerinde çinko oksit üretim tesisleri	575
Tablo 7.92:	Çeşitli proses yöntemleriyle üretilen bir ton ZnO başına havaya salınan emisyonlar	582
Tablo 7.93:	Çeşitli proses yöntemleriyle üretilen bir ton ZnO başına suya salınan özgül emisyonlar	582
Tablo 7.94:	Üretilen bir ton ZnO başına katı atık emisyonları	583
Tablo 7.95:	Bir ton ZnO başına enerji tüketimi	583
Tablo 8.1:	LVIC-S endüstrisinde havaya salınan emisyonların kaynakları	595
Tablo 8.2:	Havaya salınan inorganik kimyasal bileşen emisyonlarının azaltılmasına yönelik teknikler	603
Tablo 8.3:	Atık gaz debisiyle ilişkili havaya salınan emisyonların azaltılmasına yönelik teknikler	604
Tablo 8.4:	LVIC-S endüstrisinde suya salınan emisyonların kaynakları	606

KAPSAM

Direktif'in Ek I'i bu dokümanın kapsamının dayanağını oluşturmaktadır.

Büyük Hacimli İnorganik Kimyasallar - Katılar ve Diğerleri (LVIC-S) sanayisi, Klor-Alkali (CAK), Büyük Hacimli İnorganik Kimyasallar - Amonyak, Asit ve Gübre (LVIC-AAF) ve Özel İnorganik Kimyasallar (SIC) sanayileri ile çok benzerdir.

Gerçekte homojen ve kesin tanımı yapılmış bir Büyük Hacimli İnorganik Kimyasallar - Katılar ve Diğerleri (LVIC-S) sanayisi bulunmamaktadır ve yukarıda belirtilen dört inorganik kimya sanayisi grubu arasında net bir sınır yoktur. Bu nedenle, söz konusu dört inorganik kimya sanayisi MET-REF'leri (CAK, LVIC-AAF, LVIC-S ve SIC) arasında açık bağlantılar dışında bazı materyal tekrarı da söz konusu olabilecektir.

Bu dokümanın kapsamı genel olarak EKÖK Direktifi'nin (96/61/EC) Ek I'inin 4.2.d ve 4.2.e no'lu maddelerinde yer alan endüstriyel faaliyetlerle ilgilidir:

4.2. Aşağıda belirtilenler gibi temel inorganik kimyasalların üretimi için kimyasal tesisleri:

- (d) amonyum klorür, potasyum klorat, potasyum karbonat, sodyum karbonat, sodyum perborat, gümüş nitrat gibi tuzlar
- (e) Kalsiyum karbür, silikon, silikon karbür gibi metalsiler, metal oksitler veya diğer inorganik bileşikler

EKÖK Direktifi'nin Ek I'inde, kimya sanayisi tesisleri için herhangi bir eşik kapasite değeri verilmemekte veya bu dokümanda geçen "büyük hacimli", "emtia" ve "temel (cornerstone)" kavramları tanımlanmamaktadır. Bununla beraber, bu dokümanda yer alan proseslerin seçimi için aşağıdaki kriterler benimsenmiştir:

- Üretimin ölçeği ve ekonomik önemi
- Farklı Üye Devletler'deki tesis sayısı ve dağılımı
- Belli bir sanayinin çevre üzerindeki etkisi
- Endüstriyel faaliyetlerin Direktif Ek I yapısına uygunluğu
- LVIC-S sanayisinde uygulanan geniş teknoloji yelpazesinin temsil niteliği
- MET tespitinde dikkate alınacak tekniklerin oluşturulması ve bu ürünlerin üretimine ilişkin MET sonuçlarının belirlenmesi için yeterli LVIC-S ürünleri hakkındaki onaylı veri ve bilgiler.

Bu dokümanda ele alınan ürünlerin listesi:

I. Temel (cornerstone) ürün olarak adlandırılan beş ürün:

- Soda külü (sodyum karbonat, sodyum bikarbonat dahil)
- Titanyum oksit (klorür ve sülfat proses yolları)
- Karbon siyahı (kauçuk ve özel sınıflar)
- Sentetik amorf silika (projenik silika, çöktürülmüş silika ve silika jeli)
- İnorganik fosfatlar (deterjan, gıda ve yem fosfatları)

Ayrıca, çok ayrıntılı olmayarak 17 seçili örnek ürün (veya ürün grubu) ele alınmaktadır.

II. Seçili örnek ürün olarak adlandırılan 17 ürün:

- Alüminyum florür
- Kalsiyum karbür
- Karbon disülfür
- Demir ikiklorür
- Sulu demir sülfat ve ilgili ürünler
- Kurşun oksit
- Magnezyum bileşikleri
- Sodyum silikat
- Silikon karbür
- Zeolitler
- Kalsiyum klorür
- Çöktürülmüş kalsiyum karbonat
- Sodyum klorat
- Sodyum perborat
- Sodyum perkarbonat
- Sodyum sülfat
- Çinko oksit

Bu dokümanın yapısı

Ürün ve proses sayısının çokluğundan dolayı, bu dokümanın yapısını aşağıdaki şekilde açıklamak yardımcı olmaktadır:

Giriş kısmı: Yönetici Özeti, Önsöz, Dokümanın Kapsamı
Genel kısım: 1. Bölüm LVIC-S sanayisi, bu sanayinin potansiyeli, özellikleri ve bağlantıların genel tanımı
Proses kısmı: 2., 3., 4., 5. ve 6. Bölüm Beş temel LVIC-S prosesinin tanımı (3. Bölüm, iki TiO ₂ proses yolu)
Proses kısmı: 7. Bölüm 17 seçili örnek LVIC-S proses grubunun tek bölümde tanımı
Genel kısım: 8. Bölüm LVIC-S sanayisinde uygulanan ortak azaltım önlemleri
Yeni Teknikler kısmı: 9. Bölüm LVIC-S sanayisindeki Yeni Teknikler
Son kısım: 10. Bölüm Son Sözler
Ek kısım: Kaynakça, Terimler Sözlüğü, Ekler

Bu dokümanın 1. Bölüm’de verilen genel kısmında, AB-15 (veri mevcut olduğunda aynı zamanda AB-25) kimya sanayisi sektörü sunulmakta ve bu açıdan, LVIC-S imalat prosesleri için açıklayıcı nitelik taşıyan örnekler temelinde Avrupa LVIC-S sanayisinin potansiyeli, bağlantıları ve karmaşıklığı konularına ışık tutmaktadır.

2. - 6. Bölüm’de verilen beş LVIC-S temel proses grubunun ayrıntılı tanımı, LVIC-S sanayisinin temel özelliklerinin gösterilmesi bakımından çok önemli olarak durmaktadır.

7. Bölüm’de sunulan seçili örnek LVIC-S proseslerinin tanımı, Avrupa LVIC-S sanayisinin özelliklerine ayrıca ışık tutmaktadır.

8. Bölüm, LVIC-S sanayisinde uygulanan, sektör için açıklayıcı nitelik taşıdığı kabul edilen ortak azaltım önlemleri ve bu sanayinin çevre üzerindeki etkisini azaltma yolları ile ilgili bilgileri içermektedir. Ayrıca, 8. Bölüm’de, çevre yönetimi için MET hakkında 8.10 no’lu madde bulunmaktadır.

9. Bölüm’de, LVIC-S sanayisindeki birkaç yeni teknikle ilgili bilgiler verilmektedir.

Eklerde, 8. Bölüm ile yakından ilgili olan ve LVIC-S sanayisindeki iyi çevre uygulamalarının (bakınız 11.3 no’lu madde) tanımlandığı Ek 3 başta olmak üzere, bu sektörle ilgili ek bilgiler sunulmaktadır.

Esas olarak, seçili örnek ürünlerden bazıları ile ilgili bilgilerin daha önce bu dokümanın bazı maddelerinde yer alması veya eksik olmasından dolayı bu ürünlerin (ürün gruplarının) sayısı orijinal listeye göre 33’ten 17’ye inmiştir. Bu, aşağıda sayılan LVIC-S ürünleriyle ilgilidir:

- Deterjan fosfatlarıyla birlikte inorganik fosfatlar olarak 6. Bölüm’de temel LVIC-S ürünleri şeklinde ele alınan gıda ve yem fosfatları
- Sulu demir sülfat ve ilgili ürünler ile ilgili 7.5 no’lu maddede birlikte ele alınan demir oksit ve klorosülfat
- Sodyum sülfat ve ilgili ürünler ile ilgili 7.16 no’lu maddede birlikte ele alınan sodyum hidrojen sülfat ve sodyum tiyosülfat
- Potasyum klorat – bilgi verilmemektedir ancak, ürün (KClO_3), KCl tuzlu su elektroliz prosesi ve çevresel etki, sodyum klorat ile ilgili 7.13 no’lu maddede belirtilmiştir.
- Sodyum sülfür - bilgi verilmemektedir.

Avrupa EKÖK Ofisi web sitesi üzerinden erişilebilir “LVIC-S Sanayisi İle İlgili Bilgi Değişimi Sırasında Sunulan Ek Bilgiler” başlıklı doküman, bu dokümanla yakından ilgili, farklı ayrıntı düzeylerinde kısmi veri ve bilgiler içermektedir. Esas olarak, eksik olmaları, bulunmamaları veya çok geç sunulmuş olmalarından dolayı bu bilgiler LVIC-S sanayisi için MET sonuçlarının belirlenmesinde kullanılamamıştır.

EKÖK Direktifi temelinde entegre izinlerin düzenlenmesi sürecinde yer alan LVIC-S Teknik Çalışma Grubu (TÇG), Üye Devletler, sanayi, işletmeciler ve AB’deki düzenleyiciler için önemli olabileceğinden bu kısmi veya eksik bilgilerin kaybedilmemesi önemli olarak görülmüştür. Bununla beraber, bu dokümanın emsal taramadan geçmeyeceği ve bu dokümanda verilen bilgilerin LVIC-S Teknik Çalışma Grubu (TÇG) veya Avrupa Komisyonu tarafından geçerlenmesi veya onaylanmasının söz konusu olmayacağı unutulmamalıdır.

Söz konusu “LVIC-S Sanayisi İle İlgili Bilgi Değişimi Sırasında Sunulan Ek Bilgiler”de ele alınan diğer dokuz seçili örnek LVIC-S ürünü listesi şöyledir:

1.	Alüminyum klorür Alınacak Teknikler”)	(hazırlanmamıştır “MET”in Belirlenmesinde Dikkate
2.	Alüminyum sülfat Alınacak Teknikler”)	(hazırlanmamıştır “MET”in Belirlenmesinde Dikkate
3.	Krom bileşikleri	(kısmi bilgiler, çok fazla eksiklik içermektedir)
4.	Demir üçklorür(*) Alınacak Teknikler”)	(hazırlanmamıştır “MET”in Belirlenmesinde Dikkate
5.	Potasyum karbonat	(kısmi bilgiler, çok fazla eksiklik içermektedir)
6.	Sodyum sülfat Dikkate Alınacak Teknikler”)	(hazırlanmamıştır, Na_2SO_4 için “MET”in Belirlenmesinde
7.	Çinko klorür	(kısmi bilgiler, çok fazla eksiklik içermektedir)
8.	Çinko sülfat	(bilgiler çok geç sunulmuştur)
9.	Sodyum bisülfat.	(bilgiler çok geç sunulmuştur)

(*) Demir üçklorür, orijinal 33 seçili örnek LVIC-S ürünü listesine daha sonra eklenmiştir.

Ayrıca, “LVIC-S Sanayisi İle İlgili Bilgi Değişimi Sırasında Sunulan Ek Bilgiler”, gübre dışı sınıf yaş fosforik asidin saflaştırılmasıyla ilgili bir tekniği içermektedir. Bu teknik, ayrıntılı bir şekilde tanımlanmadığı ve LVIC-S veya LVIC-AAF sektörü ile ilgili olup olmadığı açık olmadığı için kapsam dışı bırakılmıştır. Örneğin, genelde fosforik asit, asit üretim yerinde saflaştırılmakta ancak, gübre üretiminde kullanılmamaktadır. Saflaştırılan fosforik aside gelince, saflaştırılan fosforik asit, inorganik fosfatların üretiminde kullanılmakta ancak, sahada saflaştırılmamaktadır.

1 BÜYÜK HACİMLİ İNORGANİK KİMYASALLAR - KATILAR VE DİĞERLERİ (LVIC-S) SANAYİSİ İLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER

1.1 Avrupa LVIC-S sanayisine genel bakış

Avrupa LVIC-S sanayisinin genel bir görünümünü sunmak için, ilk önce genel olarak Avrupa kimya sanayisinin nitelendirilmesine ihtiyaç vardır. Bu nitelendirme, Avrupa kimya sanayisinin prensipte AB-15 kimya sanayisi sektörüne işaret edilen 1.1.1 no'lu maddede yapılmaktadır.

1.1.1 Avrupa kimya sanayisi sektörü

Bir bütün olarak alındığında AB kimya sanayisi, Avrupa ekonomisinin dinamik bir sektördür zira bir bütün olarak Avrupa ekonomisinin büyüme oranından ortalama yaklaşık %50 daha yüksek büyüme oranına sahiptir. Ayrıca, AB kimya sanayisi, toplam sanayi ortalamasından yaklaşık %75 daha yüksek büyüme oranına sahiptir [9, CEFIC, 2004].

Ancak, kimya sanayisi dinamizmini yalnızca büyüme kapasitesinden değil aynı zamanda, sanayinin en önemli özelliklerinden biri olan hızlı teknolojik değişimden almaktadır.

Kimyasal proseslerin niteliği ve kimyasal ürün yelpazesi sürekli değişime tabi olmaktadır. Sonuç olarak, araştırma ve teknolojik kalkınma (RTD) harcamaları kimya sanayisini, sanayi sektörleri arasında en araştırma odaklı sektörlerden biri yapmaktadır.

Kimya sanayisi çıktıları çok çeşitli kimyasal ürünleri kapsamakta ve hemen hemen ekonominin tüm sektörlerine girdi sağlamaktadır.

Kimyasal proses ve ürünlerin ekonominin diğer sektörlerine nüfuz etme ölçüsü aslında ekonomik kalkınmada kimya sanayisinin öneminin bir ölçüsü olmaktadır.

Gelişmiş AB kimya sanayisi kendisinin hem ana tedarikçisi hem müşterisi konumundadır. Bu, kimyasalların dönüşümündeki birçok ara adımı içeren işleme zincirlerinden kaynaklanmaktadır.

Çok büyük bir iç pazar ve yüksek dereceli ihracata dönük üretim, AB kimya sanayisinin gelişmesini desteklemektedir.

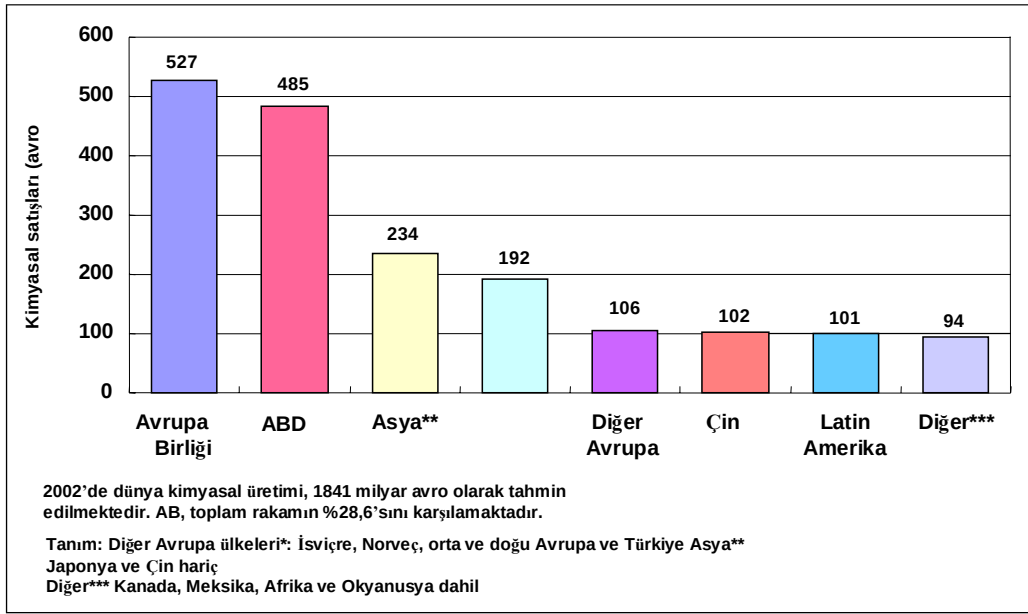
Özellikle, oldukça rekabetçi bir pazarda büyük hacimli kimyasalların üretimi yalnızca ölçek ekonomisinin (uygulanan kapasitelerin ölçeğinden dolayı, kimyasalların düşük maliyetle büyük miktarlarda üretimi) konusunu oluşturmamakta aynı zamanda, tekil tesislere göre yüksek derecede entegre sanayi komplekslerinde çok daha etkin olmaktadır.

Aşağıdaki maddelerde, AB-15 kimya sanayisinin en karakteristik özellikleri gösterilmektedir [9, CEFIC, 2004]. Aşağıda 1.1.1.1 no'lu maddede verilen bilgiler, Avrupa Kimya Endüstrisi Konferansı (CEFIC) web sitesinden alınmıştır. Yıldan yıla değişiklik gösterdiğinden, güncel bilgiler için CEFIC web sayfalarının ziyaret edilmesi önerilir (<http://www.cefic.org/factsandfigures/>).

1.1.1.1 Kimya sanayisinin profili

Aşağıda Şekil 1.1'de gösterilen dünya kimyasal satışlarının coğrafi dağılımı, 2002'de dünya kimyasal üretiminin 1841000 milyon avro olarak tahmin edildiği ve bu rakamın içinde AB-15'in 527000 milyon avro kimyasal satışıyla toplam rakamın %28,6'sını karşıladığı tahmin edilmiştir.

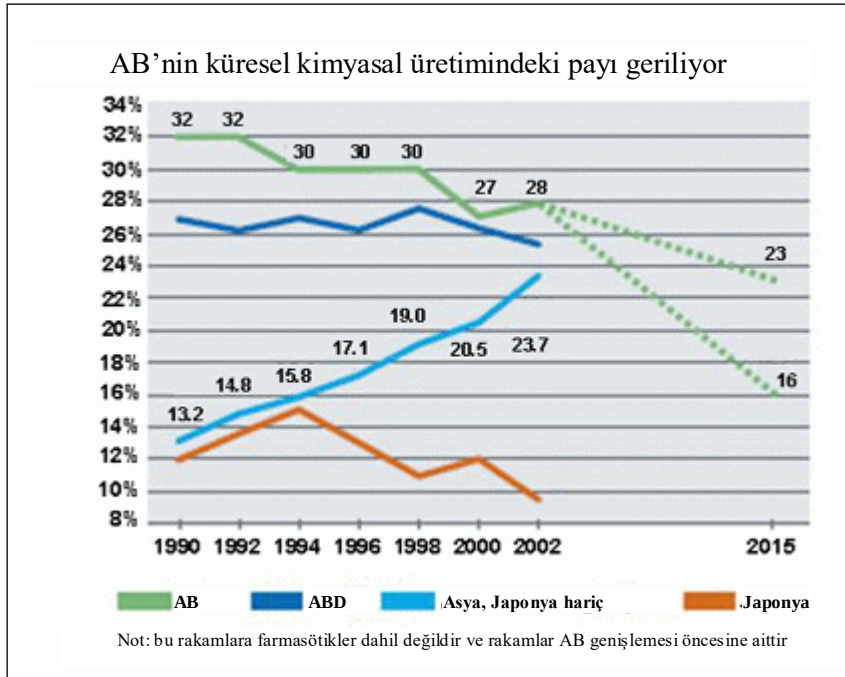
Avrupa'nın diğer ülkeleri (İsviçre, Norveç, orta ve doğu Avrupa ve Türkiye) ise, 106000 milyon avro kimyasal satışıyla toplam rakamın %5,7'sini karşılamıştır.



Şekil 1.1 Dünya kimyasal satışlarının coğrafi dağılımı [9, CEFIC, 2004]

Bununla beraber, uzun süreli CEFIC senaryolarına göre, 2015 itibariyle Avrupa kimya sanayisinin küresel liderliğini kaybetmesi beklenmektedir [103, CEFIC, 2004], [104, CEFIC, 2004].

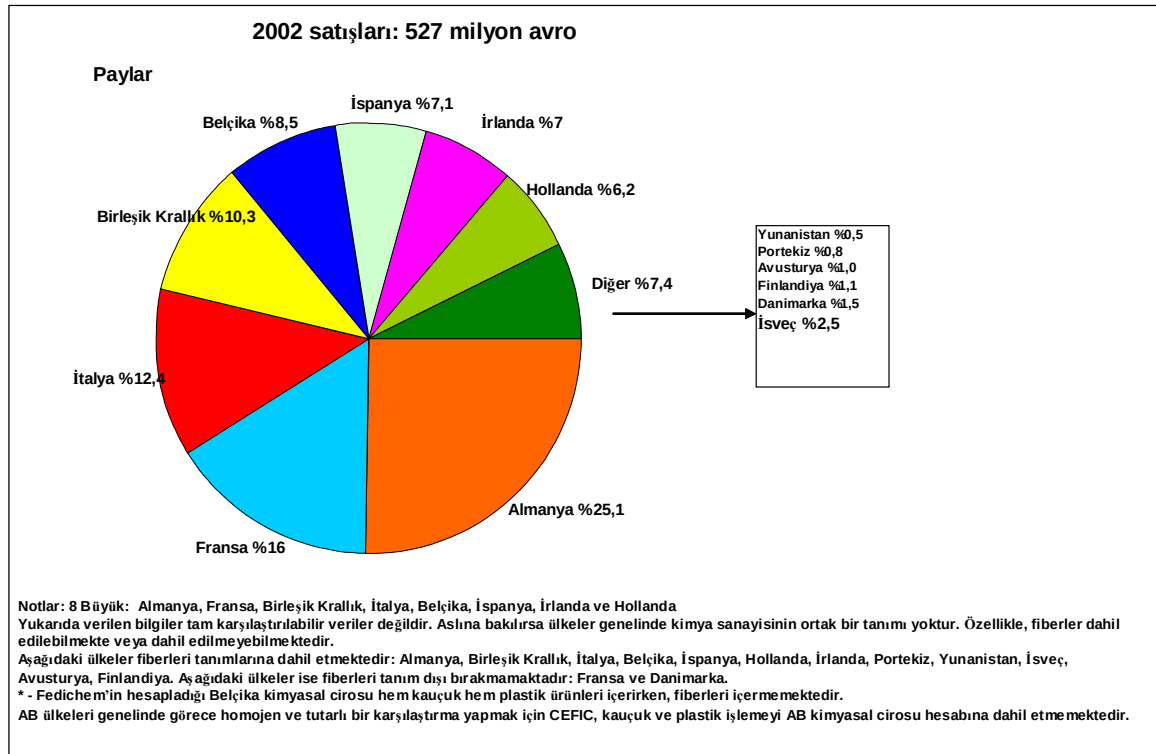
Şekil 1.2'de gösterildiği üzere, AB'nin küresel kimyasal üretimindeki 1992'de %32 olan payı, 2002'de %28, 2015'te ise %23 (iyi senaryo) veya %16'ya (kötü senaryo) gerileyecektir, bu da büyük oranda ekonomik güç olarak Asya'nın sahneye çıktığını göstermektedir.



Şekil 1.2 AB'nin küresel kimyasal üretimindeki payı düşmektedir [103, CEFIC, 2004].

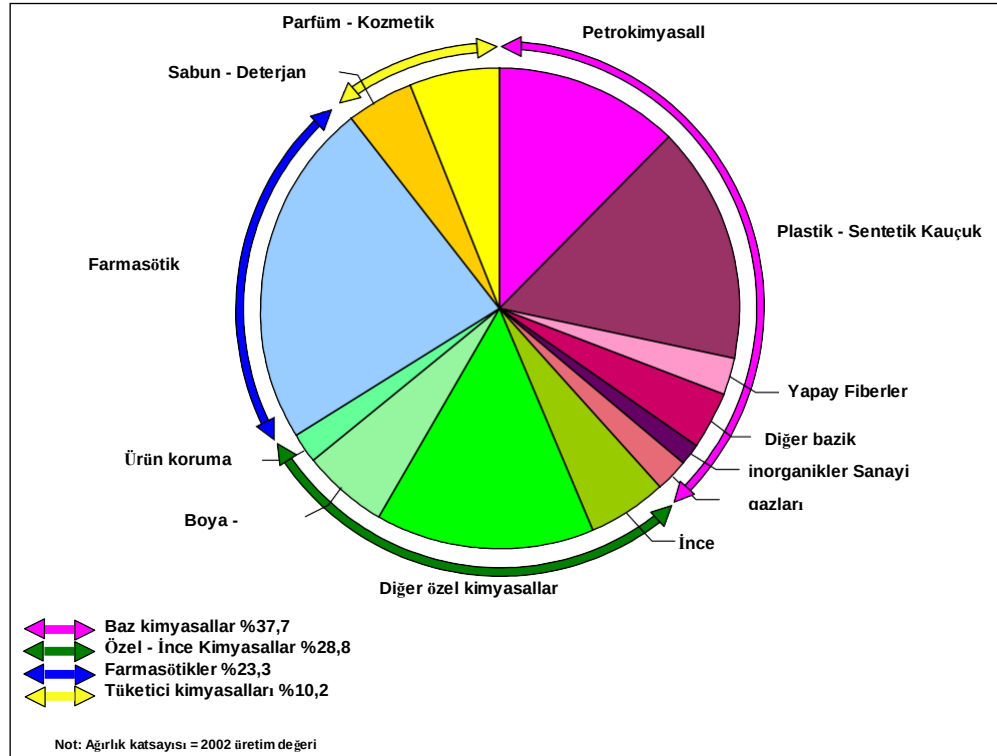
2015 itibariyle AB'nin küresel kimyasal pazarında önemli bir paya sahip olmaya devam edip etmeyeceği büyük oranda sanayi ve Avrupa otoritelerinin uygun önlemlerin alınmasında birlikte hareket etmesine bağlı olacaktır [103, CEFIC, 2004].

2002 AB kimyasal sanayisi satışlarının (527000 milyon avro) coğrafi dağılımı Şekil 1.3'te verilmektedir.



Şekil 1.3 AB kimya sanayisi satışları coğrafi dağılımı [9, CEFIC, 2004]

2002 AB kimya sanayisi satışlarının sektörler itibarıyla dağılımı ise Şekil 1.4'te verilmektedir ve satış payları şu şekilde gerçekleşmiştir: baz kimyasallar – %37,7; özel ve ince kimyasallar – %28,8; farmasötikler – %23,3; tüketici kimyasalları %10,2.



Şekil 1.4 AB kimya sanayisi satışları sektörel dağılımı [9, CEFIC, 2004]

AB'deki işletme sayısı, katma değer ve istihdam analizi, büyük işletmelerin (çalışan sayısı 500+) sayısı sınırlı olsa da büyük işletmelerdeki toplam işletme sayısı, katma değer ve istihdamın yalnızca %2'sinin bu grupta ağırlıkta olduğunu (katma değer yaklaşık %55, istihdam %54) göstermektedir.

Dünyanın en büyük 30 kimya kuruluşu analiz edildiğinde (2002 satışları bakımından), listede AB merkezli 15 kadar kuruluş (toplam 194000 milyon avro satış ve toplam dünya kimyasal satışlarında %15'lik pay ile) bulunduğu görülebilmektedir. Bu, entegre sanayi komplekslerinde faaliyet gösteren büyük kimya kuruluşlarının, tesislerinde ölçek ekonomisini işlettiğini göstermektedir.

Tablo 1.1'de, dünyanın en büyük 30 kimya kuruluşundan, 2002 küresel satışlar bakımından AB merkezli en büyük kuruluşlar verilmektedir:

AB-15 sıralaması	Dünya sıralaması	AB-15 merkezli kimya kuruluşu	2002 küresel satışlar (avro milyon)
1	1	BASF	32216
2	2	Bayer	29624
3	6	Atofina	19672
4	8	Akzo Nobel	14002
5	9	İB	13236
6	10	Shell	12160
7	11	Degussa	11765
8	13	ICI	9740
9	17	Linde	8726
10	22	Solvay	7918
11	23	Air Liquide	7900
12	24	Merck KgaA	7473
13	28	DSM	6665
14	29	Rhodia	6617
15	30	Basell	6500

Tablo 1.1 Küresel ölçekte sıralanan en büyük AB-15 kimya kuruluşları listesi [9, CEFIC, 2004]

Yukarıda verilen küresel ölçekte sıralanan AB-15 en büyük kimya kuruluşları listesi, AB kimya sanayisi sektörünün sahip olduğu çok büyük endüstriyel potansiyeli ortaya koymaktadır. Aslına bakılırsa, ABD merkezli en büyük üç kuruluş (Dow Chemical, Du Pont ve Exxon Mobil), AB merkezli BASF ve Bayer'den küçük olup yalnızca, dünyanın en büyük 30 kimya kuruluşu listesinde altıncı sırada bulunan Atofina'dan (AB'nin üçüncü en büyük kuruluşu) büyüktür.

1.1.1.2 Uluslararası ticaret

Dünya kimyasal ticaretindeki 2002 tahmini bölgesel paylar dünya ölçeğinde AB'nin liderliğini ortaya koymaktadır. AB'nin dünya ihracatındaki payı %55,3, dünya ithalatındaki payı ise %45,6'dır.

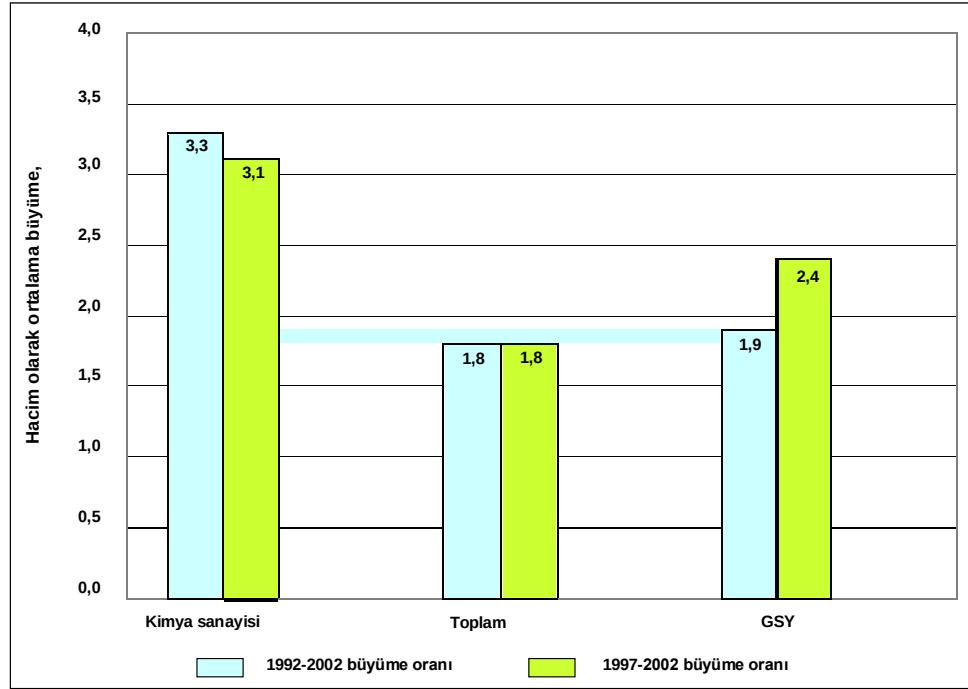
Bu oranlar, Kuzey Amerika oranlarının üç, diğer Avrupa ülkeleri oranının altı katıdır.

Fazla AB ihracatı ile fazla AB ithalatı (AB içi ticaret hariç) arasındaki 2002 AB kimyasal ticareti dengesi, 70000 milyon avro olarak gerçekleşmiştir.

1.1.1.3 Kimya sanayisi büyümesi

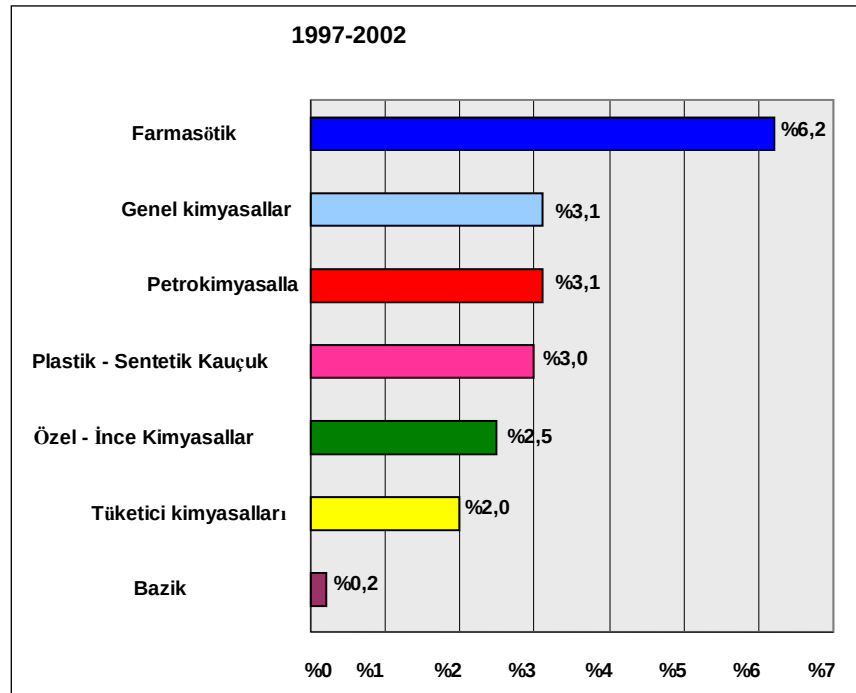
Sırasıyla 1992-2002 ortalama AB kimyasal üretimi ((%4,7), ihracat (%11,4) ve ithalat (%10,1) büyüme oranları (değer, yıl/yüzde açısından), Avrupa Birliği'nde kimya sanayisi sektörünün gücünü teyit eder niteliktedir.

Bu Şekil 1.5'te, 1992-2002 ortalama kimya sanayisi üretim hacmi büyüme oranları (%3,3), toplam sanayi (%1,8) ve gayri safi yurtiçi hasıla (GSYH) (%1,9) ile karşılaştırıldığında görülmektedir.



Şekil 1.5 AB kimyasal üretimi, toplam sanayi ve GSYH büyümesi [9, CEFIC, 2004]

AB kimya sanayisinin 1997-2002 üretim büyümesi (%3,1) sektörler itibariyle karşılaştırıldığında, farmasötik sektörü (%6,2), özel ve ince kimyasallar (%2,5), tüketici kimyasalları (%2) öncü sektörlerken, bazik inorganik sektörü üretim büyümesi en az dinamik sektör (%0,2) olarak ortaya çıkmaktadır. AB kimya sanayisinin 1997-2002 üretim büyümesi sektörel dağılımı aşağıda Şekil 1.6'da verilmektedir.



Şekil 1.6 AB-15 kimya sanayisinin sektörler itibariyle üretim büyümesi [9, CEFIC, 2004]

1997-2002 uluslararası üretim büyüme oranı karşılaştırması, toplam sanayi büyüme oranına karşı analiz edildiğinde, bu büyüme oranları arasındaki en büyük farklarla nitelendirildiklerinden Hollanda, Birleşik Krallık ve Belçika lider olarak ortaya çıkmaktadır.

Kimya sanayisinin 1992-2002 uluslararası büyüme oranı karşılaştırması, aşağıdaki yılda ortalama büyüme değerlerini vermektedir: AB (%3,3), ABD (%2) ve Japonya (%1,4).

1.1.1.4 Maliyet ve fiyatlar

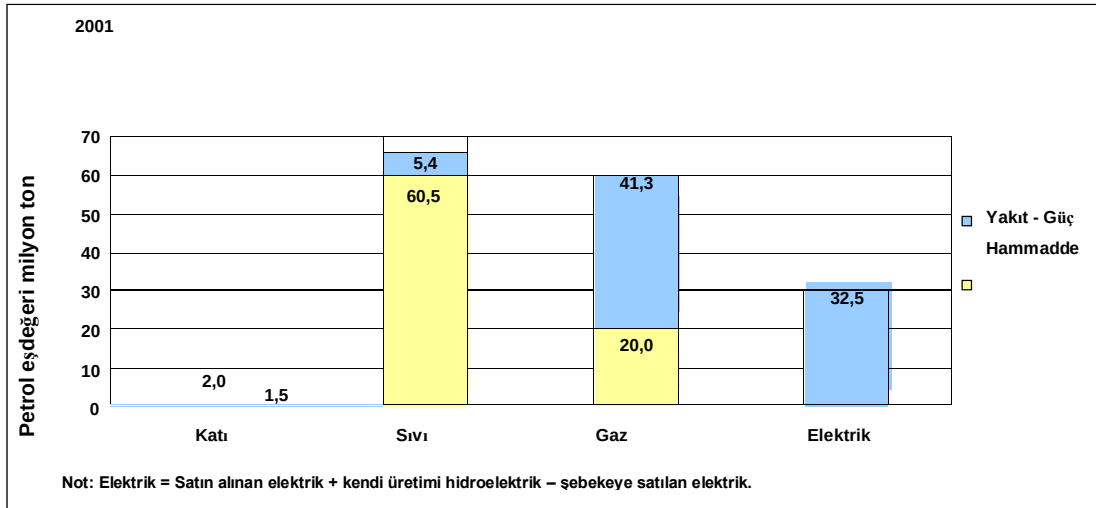
AB kimya sanayisinin maliyet yapısı, [9, CEFIC, 2004]'te ayrıntılı olarak verilmektedir.

1990-2002 döneminde, 140'a ulaşan AB genel tüketici fiyatları büyüme oranıyla karşılaştırıldığında, kimyasal üretici fiyatları yalnızca 111'e yükselmiştir (1990 = 100).

1990-2002 döneminde AB kimya sanayisindeki çalışan başına işgücü maliyeti ve verimlilik karşılaştırıldığında ise (1990 = 100), işgücü maliyet indisi 164, verimlilik maliyet indisi ise 160'a yükselmiş, birim işgücü maliyeti indisi, 103 seviyesinde korunmuştur.

1.1.1.5 Enerji

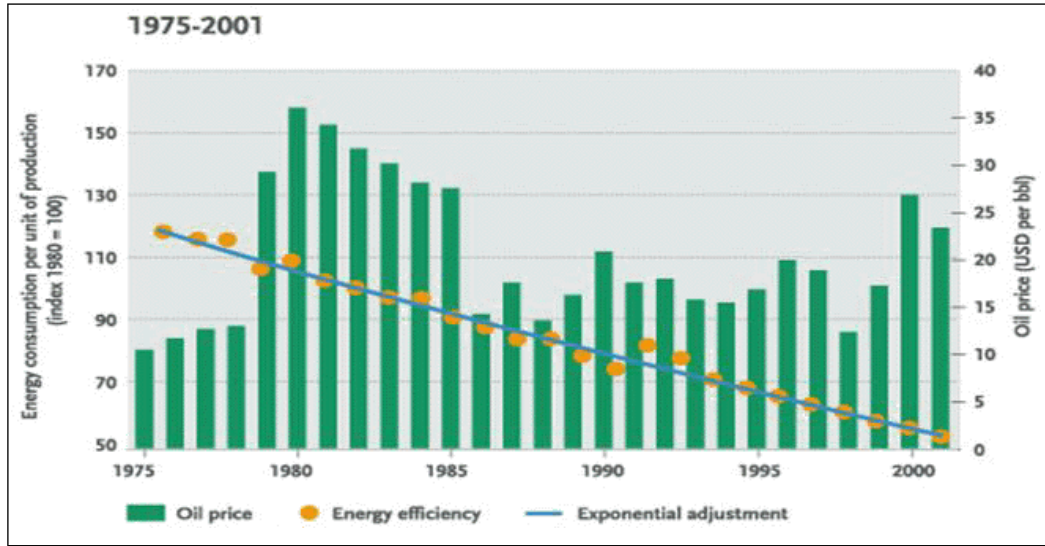
Kaynaklar itibariyle AB kimya sanayisi enerji tüketimi, Şekil 1.7'de gösterilmektedir.



Şekil 1.7 Kaynaklar itibariyle EU kimya sanayisi enerji tüketimi
[9, CEFIC, 2004]

AB kimya sanayisinde hammadde olarak sıvı enerji kaynakları (bunları gaz kaynakları izlemektedir) kullanılırken, gaz enerji kaynakları ve elektrik, ana yakıt ve güç kaynakları olmaktadır.

AB kimya sanayisinin 1975-2001 dönemindeki enerji verimliliği, Şekil 1.8'de verilmektedir. Enerji verimliliği (burada birim üretim başına enerji tüketimi anlamındadır) karşılaştırması için baz olarak 1980'de zirveye ulaşan petrol fiyatı (indis 1980 = 100) alınmaktadır.



Şekil 1.8 AB kimya sanayisi enerji verimliliği [9, CEFIC, 2004]

AB kimya sanayisinde enerjinin daha verimli kullanımı konusunda kaydedilen ilerleme, bu sonuçların alınması için gerekli yatırımlar yapılmadan mümkün olmazdı.

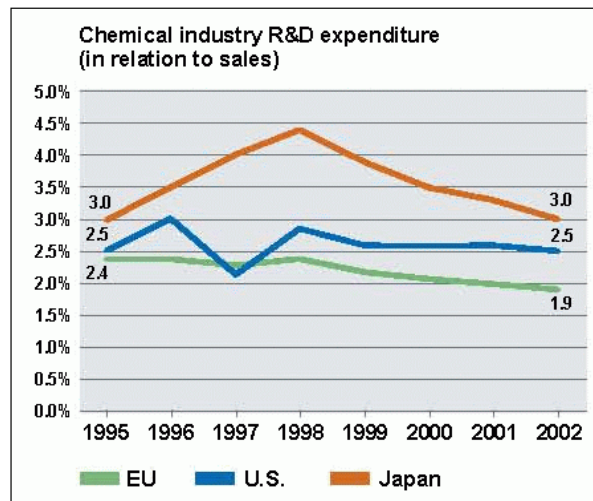
1.1.1.6 İstihdam

1990 üretim ve istihdam indisleri (indis 1990 = 100), 2002 indisleriyle (üretim, 144; istihdam, 84) karşılaştırıldığında, AB kimya sanayisinde verimliliğin artırılması ve istihdamın rasyonelleştirilmesi için kaydedilen ilerleme tahmin edilebilir.

Ayrıca, bu ilerlemeyi, AB kimya sanayisindeki görece yüksek personel maliyetleri - ortalama olarak diğer imalat sektörlerinin oldukça üzerindedir - harekete geçirmiştir.

1.1.1.7 Yatırım ve Araştırma-Geliştirme (AR-GE)

1992-2002 döneminde, AB kimya sanayisi ortalama yaklaşık yılda 20000 - 25000 milyon avro sermaye harcaması yapmıştır. 1992'de yatırım/satış oranı %6,5'e ulaşmış, 2002'ye geldiğinde (25000 milyon avro yatırımla) %5 seviyesini korumuştur. Satışlar bakımından kimya sanayisi AR-GE harcamaları ise Şekil 1.9'da gösterilmektedir.



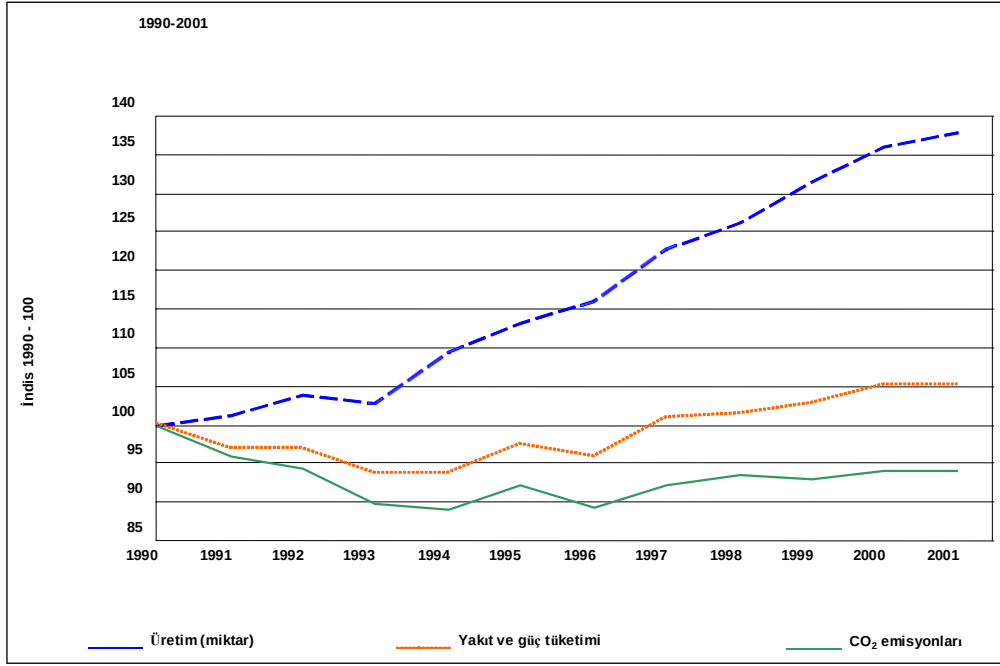
Şekil 1.9 AB kimya sanayisi AR-GE harcamaları [103, CEFIC, 2004]

AB'nin 1995'te %2,4 ve 2002'de %1,9 olan kimyasal sektörler itibariyle araştırma-geliştirme harcaması, aynı dönemde diğer bölgelerin gerisinde kalmaktadır (Japonya %3,0 ve ABD %2,5). Aynı zamanda, Avrupa'da kimya ile ilgili alanlardan mezun olan öğrenci sayısı hızla düşmüştür [103, CEFIC, 2004].

1.1.1.8 Sürdürülebilir gelişme

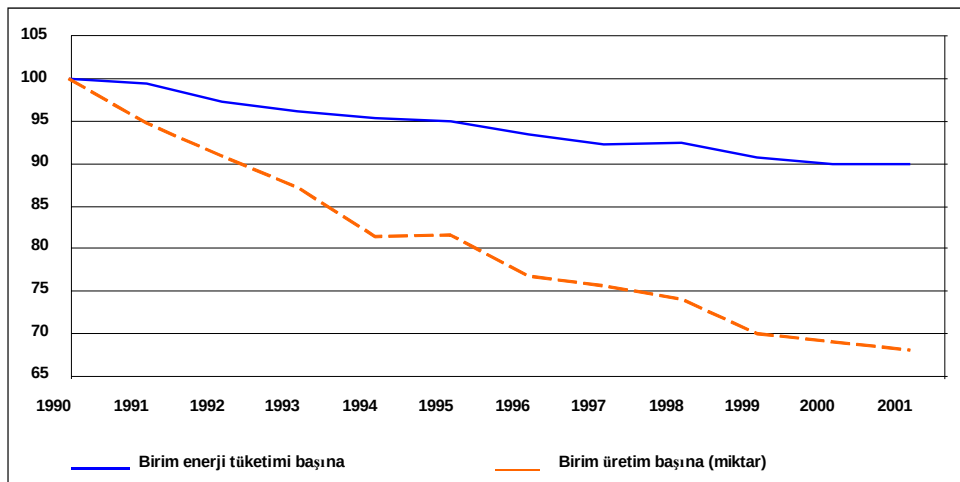
AB kimya sanayisi sektöründe dört temel sürdürülebilir gelişme göstergesi aşağıda sunulmaktadır:

1. CO₂ emisyonları, enerji tüketimi ve üretimi - Şekil 1.10'da verilmektedir.



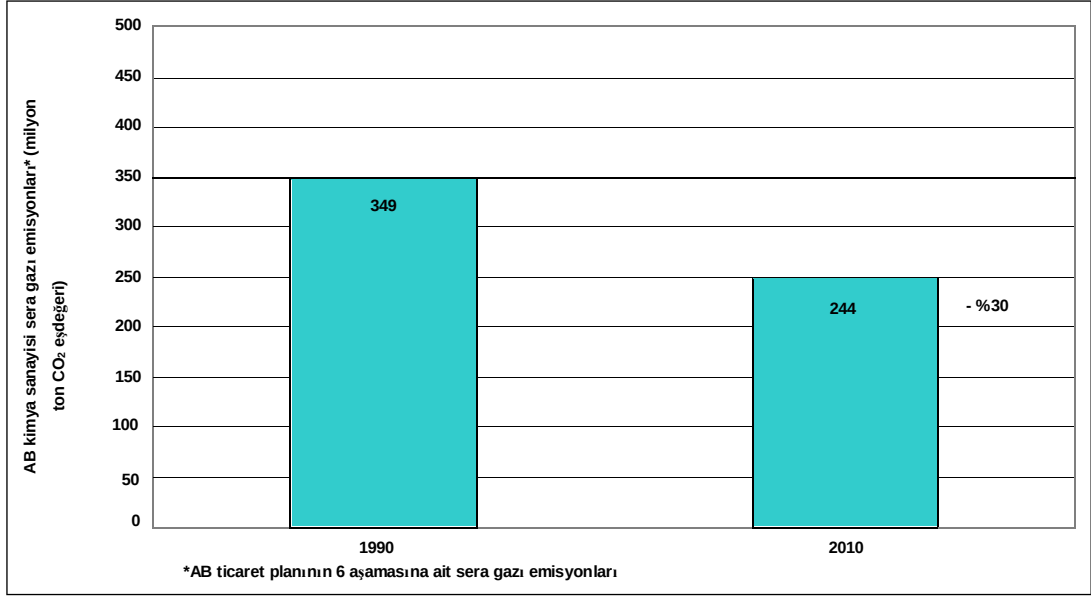
Şekil 1.10 AB kimya sanayisi CO₂ emisyonları, enerji tüketimi ve üretimi [9, CEFIC, 2004]

2. Birim enerji tüketimi başına ve birim üretim başına CO₂ emisyonları - Şekil 1.11'de verilmektedir.



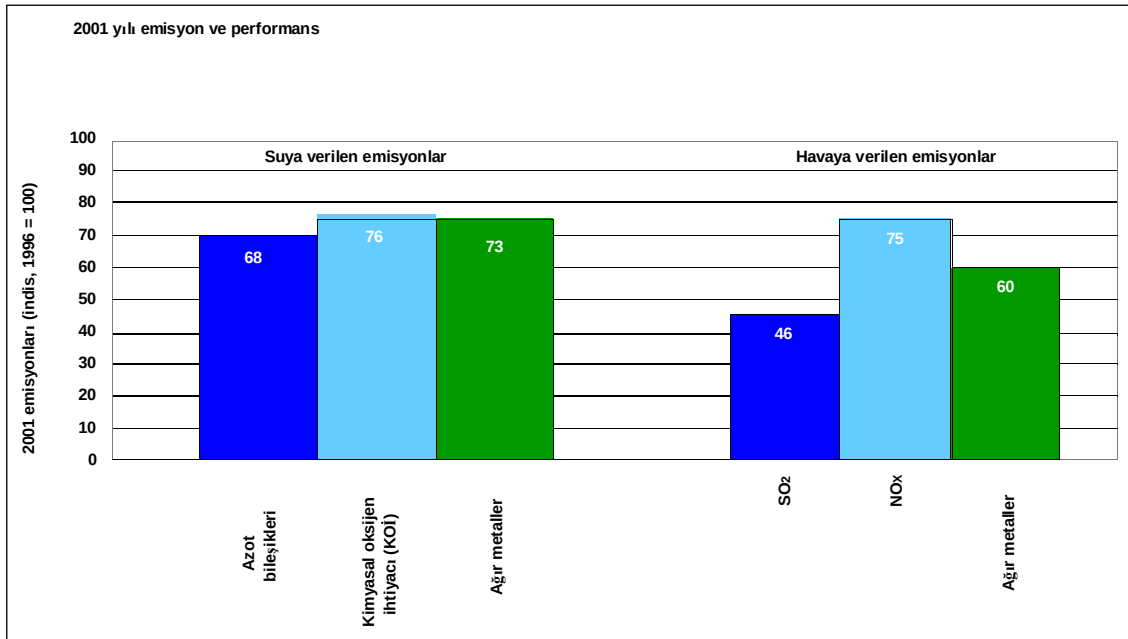
Şekil 1.11 AB kimya sanayisi belirli CO₂ emisyonları rakamları [9, CEFIC, 2004]

3. 2010 sera gazı emisyonları hedefleri - Şekil 1.12’de verilmektedir.



Şekil 1.12 AB kimya sanayisi sera gazı emisyonları [9, CEFIC, 2004]

4. 2001 yılı suya ve havaya verilen emisyonlar ve performans - Şekil 1.13’te verilmektedir.



Şekil 1.13 AB kimya sanayisi emisyonları ve performansı [9, CEFIC, 2004]

1.1.2 İnorganik bileşikler

“İnorganik” tanımı çoğu tanınmış sözlükte resmi olarak, karbon içermeyen kimyasal bileşiklerle ilgili olan veya bu bileşiklere işaret eden olarak yapılmaktadır. Ancak, örneğin aşağıda belirtilenler gibi, karbon içeren birçok yaygın inorganik kimyasal bileşik bulunduğu ve bu bileşiklerin birçoğuna bu dokümanda yer verildiği için bu dokümanda yukarıdaki mutlak “inorganik” tanımı uygulanmayacaktır:

- Karbon siyahı (C)
- Kalsiyum karbür (Ca₂)
- Kalsiyum karbonat (CaCO₃)
- Karbon disülfür (CS₂)
- Silikon karbür (SiC)
- Soda külü (Na₂CO₃)
- Sodyum bikarbonat (NaHCO₃)
- Sodyum perkarbonat (Na₂CO₃·1.5H₂O).

Ağırlığın özellikle LVIC-S sanayisi için en karakteristik nitelik taşıyan inorganik asitler ile bunlardan elde edilen tuzlara verildiği Ek 1 - İnorganik Bileşiklerin Temel Sınıfları ‘nda [27, N.L. Glinka, 1981] inorganik bileşiklerin kısa bir tanımı yapılmaktadır (ayrıca Terimler Sözlüğü ve kısaltmalara bakınız). Aşağıda verilen bilgiler bu kısa tanımı tamamlamaktadır.

Endüstriyel kimya alanı genelde inorganik ve organik kimya olarak ayrılmaktadır. İnorganik kimya, periyot cetvelinde verilen tüm elementlerle ilgilenirken, organik kimya, sınırlı sayıda başka elementlerle ilişkisi içinde karbon elementiyile sınırlıdır.

Organik kimya kapsamına giren element sayısı sınırlı olsa da 1996 sonunda bilinen yalnızca 1-2 milyon inorganik bileşiğe göre yaklaşık 16 milyon organik bileşik bulunduğu unutulmamalıdır.

İnorganik ürünlerin endüstriyel imalatına yönelik doğal kaynak yelpazesi çok geniş olup, hava ve sudan, sülfür, fosfatlar, mineral tuzlar, metal oksit ve çeşitli inorganik cevherlere kadar değişiklik göstermektedir. Çeşitli inorganik hammadde tabanına karşılık, inorganik kimyasalların imalatı genellikle birkaç işlem adımı gerektirirken, organik kimyasalların imalatı genellikle çok adımlı işlem gerektirmektedir [71, CITEPA, 1997], [13, EIPPCB, 2000].

1.1.3 LVIC-S sanayisinin özellikleri

Aşağıda verilen 11 madde, LVIC-S sanayisinin en tipik özellikleridir:

1. Tek bir tesiste yılda yaklaşık 5 kt’dan 500 kt’ye kadar çıkan güçlerde orta-büyük kurulu güç seviyeleri ve tesisten çıkan emtia ürünlerinin büyük üretim pazarları.
Örnek: Solvay proses yoluyla soda külü üretimi - aralık 160 kt - 1200 kt olmak üzere tipik güç yaklaşık yılda 500 kt.
2. Bununla beraber, bazı istisnalar dışında çoğu örnekte, gelişmiş proseslerin ve bilinen proseslerde değişiklik imkanı sınırlı eski tesislerin, çevre koruma (örneğin toz giderme) için uygulanan ve kullanılan ünite işlemlerinde (örneğin kristalleştirme, filtrasyon, kurutma) değişiklik yapma konusunda belli bir serbestliği bulunmaktadır.

Örnek: İnorganik katı kimyasal bileşikler ve tuzların üretim prosesleri.

3. Belli bir inorganik ürün ve bir LVIC-S üretim kompleksi ile ilgili belirli bir yatırım açısından, büyük oranda ölçek ekonomilerine tabi sermaye yoğunluğu.

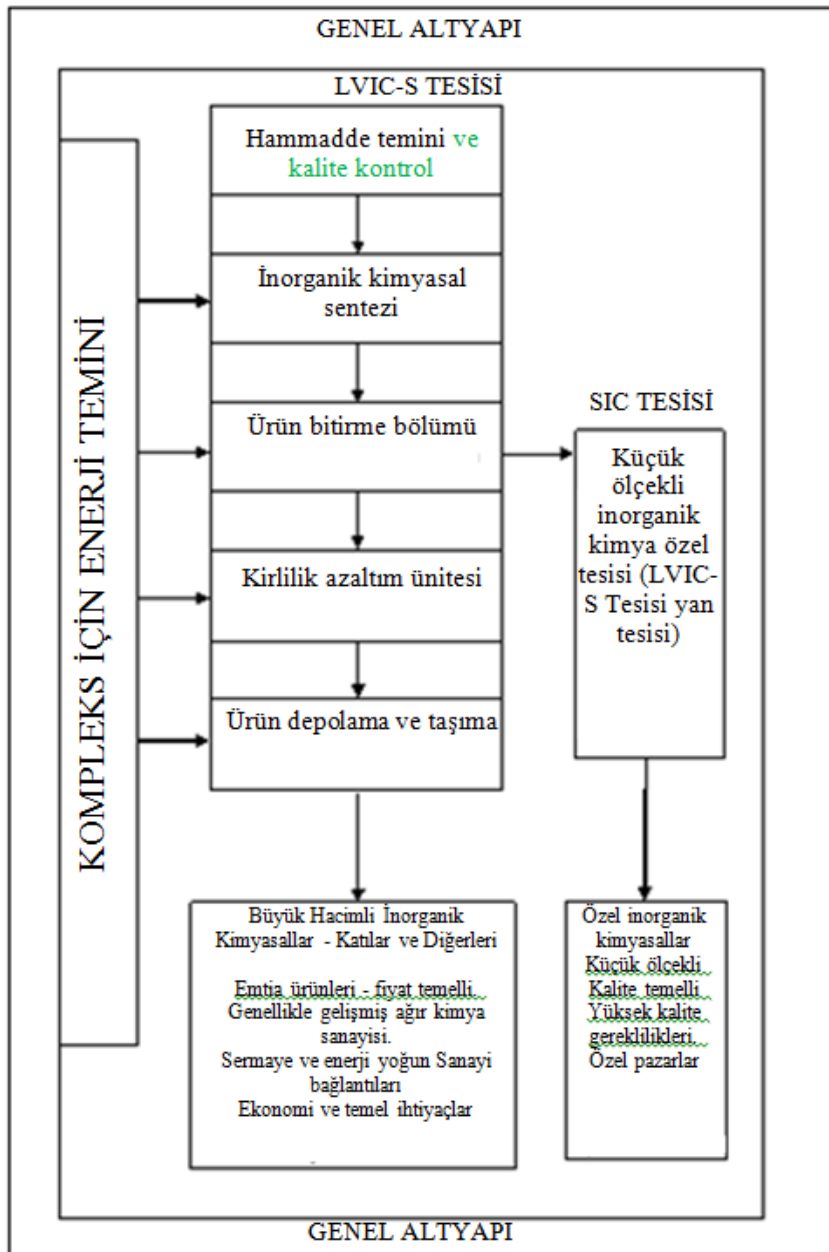
Örnek: Sülfat ve klor yollarıyla titanyum dioksit üretimi.

4. Belli ürünler için yüksek enerji gereksinimleri ve tesiste, ilgili elektrik santralinden enerji teminini içeren görece yüksek enerji gereksinimleri.

Örnek: Kalsiyum karbür üretimi.

5. Tipik bir inorganik kimya kompleksinde aşağıdakilerden oluşan büyük altyapı: enerji temini, hammadde temini, kalite kontrol (fiziksel özellikler ve kimyasal saflık) ve preparasyon, inorganik kimya sentez prosesleri, ürün saflaştırma, ürün depolama ve sevk, çevre koruma ve atık uzaklaştırma üniteleri – bakınız Şekil 1.14.

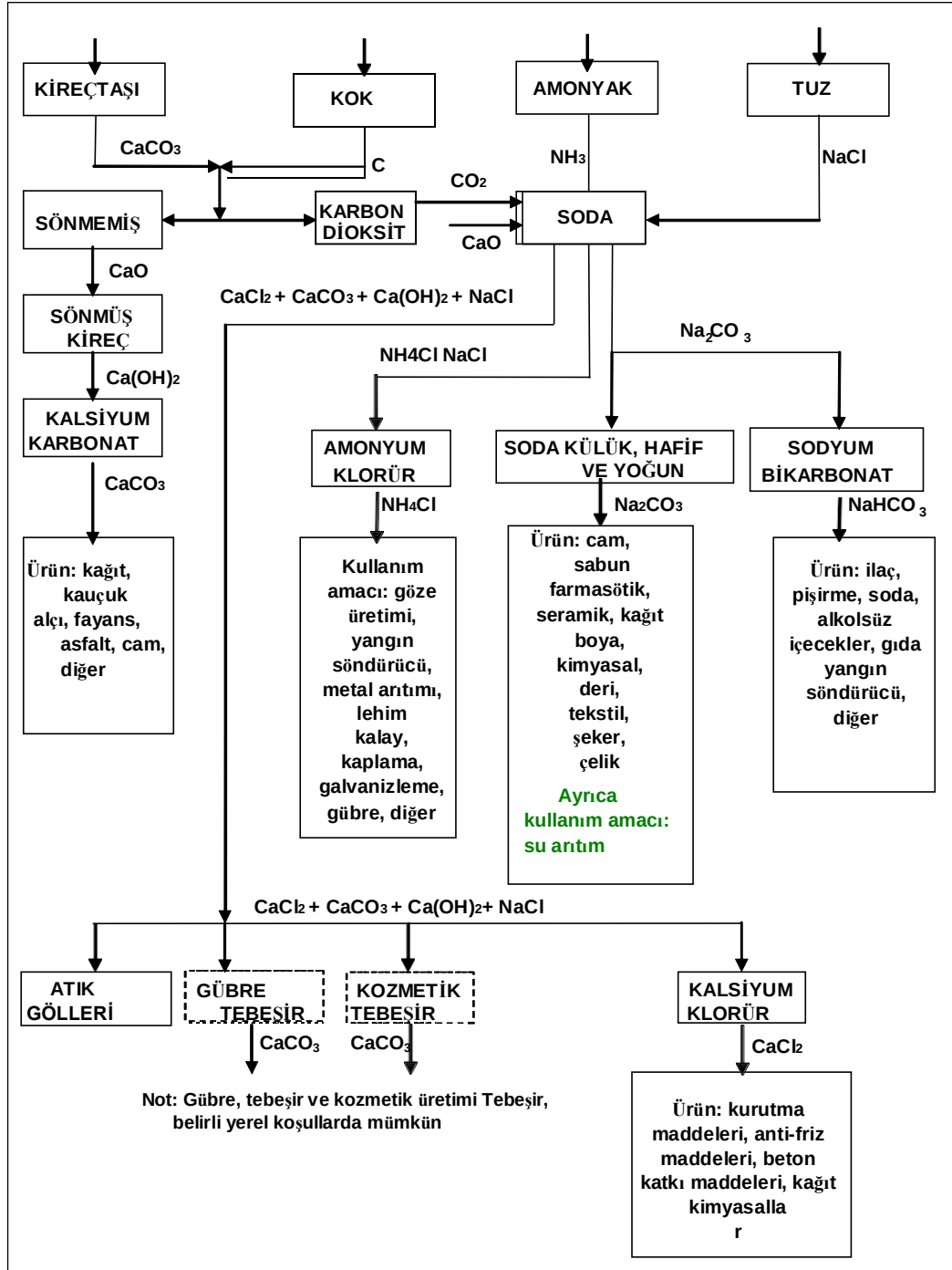
Örnek: Saf fosforik asit, yem fosfatları ve deterjan sınıfı fosfatlar için sodyum tripolifosfat üretimine yönelik inorganik kimya kompleksi.



Şekil 1.14 LVIC-S ve SIC tesisleri arasındaki sınırla birlikte inorganik kimya kompleksi [6, CEFIC, 2002]'ye göre

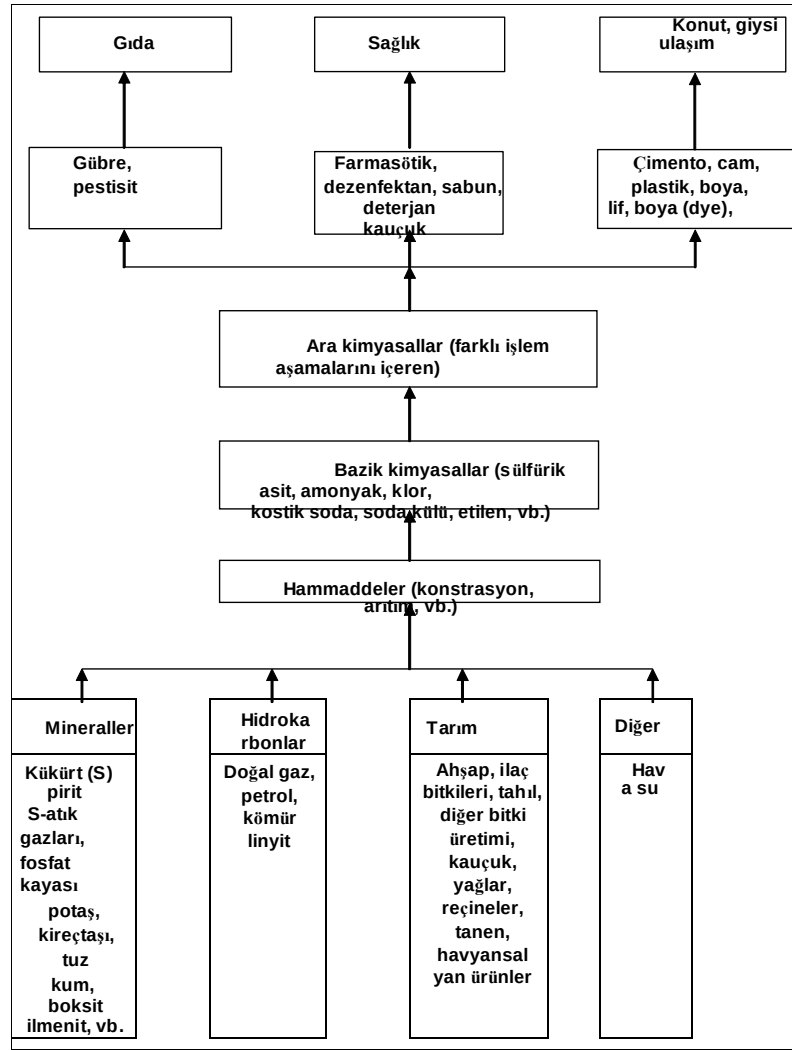
6. Entegre inorganik kimya komplekslerinde kullanılan böylece, ürünlerin heterojenliği ve üretimin, elde edilecek bağlı ve yan ürünler için büyük oranda entegre yaklaşım ve pazarlara bağımlı olan gelişebilirliğine olanak tanıyan çeşitli üretim prosesi zincirleri.

Örnek: Şekil 1.15'te gösterildiği gibi, soda ailesi ürünlerinin elde edildiği entegre soda külü kompleksi



Şekil 1.15 Soda ailesi ürünlerinin elde edildiği entegre soda külü kompleksi [82, UNIDO, 1988]'e göre

7. Büyük hacimli inorganik kimyasalların, inorganik cevher ve bazik inorganik maddelerle yakın öncül bağlantıları ve kimya sanayileri ve ekonominin diğer sektörleriyle ardıl bağlantıları – bakınız Şekil 1.16.



Şekil 1.16 Kimyasal proses sanayilerinin temel ihtiyaçlarla bağlantıları [28, UNIDO, 1982]'ye göre

8. Aynı ürünün (örneğin, karbon siyahı, alüminyum florür) üretimin için alternatif prosesler ve alternatif hammadde ve çok kademeli işlemi içeren karmaşık teknoloji (örneğin, titanyum dioksit) gibi kimya sanayisi sektörünün karakteristiğini oluşturan kriterlerden bazılarının birçok durumda LVIC-S sanayisi için de geçerli olduğu unutulmamalıdır.
9. LVIC-S sanayisinin diğer özellikleri, sayılanlarla sınırlı olmamak üzere aşağıdakileri içermektedir:
 - Son ürünün gereken saflığını elde etmek ve muhtemel emisyonları azaltmak için hammaddelerin yüksek saflıkta olması birinci derecede önemlidir. Bunun, LVIC-S sanayisinde hammaddeler kullanılmadan önce, cevher madenciliği, cevher zenginleştirme ve önileşim adımlarına yönelik entegre bir yaklaşımla sağlanması gerekmektedir.
 - Birçok reaksiyon yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir, birçok durumda 800 °C'nin üzerinde ve birkaç durumda genelde, indirgen madde olarak kullanılan karbon (örneğin, kömür, kok, odun kömürü) ile birlikte 2000 °C'nin üzerinde.
 - Birçok LVIC-S ürünü, bu ürünlerin bir sulu çözeltide kristalleşmesi ve daha sonra, serbest ve/veya bağlı suyun giderilmesi için kurutulması yoluyla elde edilmektedir (örneğin, sodyum bikarbonat kalsiyum klorür, çöktürülmüş kalsiyum karbonat).
 - LVIC-S tesisleri genelde katı madde depolama ve sevk sistemlerine sahiptir. Çeşitli teknikler kullanılsa da toz emisyonlarının oluşma ihtimali yaygındır.

10. LVIC-S tesislerinin ayırt edici özelliklerinden biri, bu tesislerin SIC tesisleriyle bağlantısıdır. Küçük ölçekli SIC tesisleri genelde LVIC-S tesislerinin yan tesisleri olup, aralarındaki sınır genellikle LVIC-S tesisinin ürün saflaştırma bölümündedir ve son ürünlerin payları büyük hacimli inorganik emtia ürünlerinde genelde %95'in oldukça üzerinde, özel inorganik ürünlerde ise %5'in oldukça altındadır – bakınız yukarıda Şekil 1.14 .

LVIC ile SIC sanayileri arasında seçim yapılması ile ilgili ek kriterler aşağıda Tablo 1.2'de verilmektedir:

Kriter	LVIC	SIC
Hacim*	Genellikle yüksek	Genellikle düşük
Yatırım büyüklüğü	Çok yüksek	Orta
Ürün tanımı	Formül	Formül + etki, saflık, formülasyon
Rekabette ürün farklılaştırması	Genellikle söz konusu değil	Evet – genelde özel üründe performansa göre satış söz konusu
Uygulamalar	Genelde çok sayıda uygulama veya çok büyük hacimli uygulama	Genelde çok az uygulama veya büyük ölçüde özelleşmiş
Etken	Fiyat	Kalite
Hammadde	Genelde bir mineral	Genelde işlenecek ve artırılacak bir kimyasal
AR-GE	Proses ekonomisini iyileştirmek için	Yeni özel uygulama oluşturmak için
Entegrasyon	Düşey, olasılıkla mineral kaynağı ile	Genelde tamamlayıcı üretim olarak bir LVIC tesisinde
Satın alma kararı müşterinin hangi birimince alınıyor	Satın alma birimi	Teknik üretim personeli

* UBA: önerilen 100 kt sınır

Tablo 1.2 LVIC-SIC sanayileri seçim kriterleri [98, CEFIC, 2003]

11. Son olarak, entegre inorganik kimya kompleksindeki genel enerji verimliliği yalnızca kullanılan kimyasal proseslerin verimliliğine değil, aynı zamanda (ve birçok durumda çoğunlukla) sahadaki ilgili elektrik santralindeki enerji verimliliğine bağlıdır.

Entegre inorganik kimya kompleksindeki enerji verimliliğindeki artış özellikle, iç enerji piyasasındaki yararlı ısı talebine dayalı kojenerasyonun desteklenmesi hakkında 11.02.2004 tarih ve 2004/8/EC sayılı Konsey Direktifi uyarınca, CHP sistemlerindeki ısı ve güç kojenerasyonu ile ilgilidir [86, The Council of the EU, 2004]. Ayrıca bakınız aşağıda 1.4.3 no'lu madde.

1.1.4 Bu doküman kapsamındaki temel ürünler ile seçili örnek ürünler

Kapsam bölümünde belirtildiği üzere, bu dokümanda yer alan kimyasalların listesi, beş temel ürün ile çok ayrıntılı olmayarak ele alınan 17 seçili örnek ürünü (ürün grubu) içermektedir.

LVIC-S sanayisindeki, AB genelindeki temel ürün tesislerinin dağılımı dahil üretim ölçeği, 1.1.5 no'lu maddede verilmektedir.

1.1.4.1 LVIC-S sanayisi bileşiklerindeki temel ilişkiler

Birkaç cevher ve doğal madde, çok geniş yelpazede LVIC-S bileşiğinin öncülünü oluşturmaktadır. Örnek:

Fosfat kayası	Sodyum fosfatları (örneğin, deterjan fosfatları) Gıda ve yem fosfatları
Sodyum klorür	Sodyum klorat, Sodyum sülfatlar
Sodyum klorür Kireçtaşı	Sodyum bikarbonat Soda külü Kalsiyum klorür
Kum	Sodyum silikat Silikon karbür

Doğrudan boksitten elde edilen alüminyum oksit ve hidroksit, çoğu alüminyum LVIC-S türevlerinin (örneğin, alüminyum florür, alüminyum sülfat) öncülüdür.

Buna mukabil, bazı cevherler ve doğal maddeler esas olarak yalnızca tek bir LVIC-S ürününün imalatı için kullanılmaktadır. Örnek:

İlmenit	Titanyum dioksit
Borkas	Sodyum perborat

1.1.4.2 Ana kullanım alanları

Birkaç ürün yalnızca doğrudan halka satılan mallarda uygulama alanı bulmaktadır. Genelde, esas olarak aşağıdaki şekilde olmak üzere LVIC-S bileşiklerinin çoğunun yalnızca endüstriyel uygulaması söz konusudur:

- Aynı aile ürünleri için ana hammadde (örneğin, soda külü, sodyum silikat üretimi için hammadde)
- Diğer kimyasalların üretimi için ana hammadde (örneğin, litopon olarak adlandırılan pigmentin üretimi için çinko sülfat)
- Diğer sanayi sektörleri için ana hammadde (örneğin, kağıt fabrikaları için titanyum dioksit)
- Tüketim malları formülasyonu için ana hammadde (deterjan üretimi için zeolitler)

1.1.4.3 Ekonomik boyutlar

LVIC-S sanayisi, dinamik olarak gelişen birçok Avrupa kimya sanayisi sektörünün temel direklerinden birini oluştursa da LVIC-S sanayisi aynı zamanda en düşük imalat artışı ile nitelendirilmektedir:

1997-2002 döneminde, AB kimya sanayisi sektöründeki toplam %3,1 imalat artışı ile karşılaştırıldığında bazik inorganik sektöründeki %0,2'lik oran [9, CEFIC, 2004].

Neredeyse LVIC-S temel ürünlerinin tümü dahil olmak üzere çok sayıda LVIC-S bileşiği, temel emtia ürünleri ile ara ürünleri oluşturmakta, çoğu durumda bu ürünlerin küresel bazda ticareti yapılmakta, bu nedenle bu ürünler uluslararası fiyatlandırma ve rekabete tabi olmaktadır [6, CEFIC, 2002].

Bu ürünlerin ana hammaddeleri de büyük hacimlidir ve bunların da küresel bazda ticareti yapılmaktadır. Sonuç olarak, imalat proseslerinde ölçek ekonomisinden yararlanmak için, üretim üniteleri genellikle yüksek yatırım maliyeti ve yüksek vasıflı operatörleri bulunan çok büyük, tam otomatik üniteler olmaktadır.

Yukarıdakiler temelinde, LVIC-S sanayisi için aşağıda belirtilen önemli ekonomi kısıtları ve iyileştirmeler bildirilmektedir [6, CEFIC, 2002]:

- Diğer organik veya inorganik emtia ürünlerinde olduğu gibi, uluslararası fiyatlar büyük değişikliklere (TiO_2 ürünlerinde 2 avro/kg'ye kadar) tabi olmaktadır. Bununla beraber, bir LVIC-S ürününün tipik fiyat seviyesi 0,2 avro/kg'dir ve değişken maliyetler (hammadde, enerji ve diğer yardımcı girdiler) genellikle ürünün fabrika çıkış fiyatının %60-80'ini oluşturmaktadır. Bu durum, yeni bir tesis yatırımını, muhtemel düşük yatırım getirisinden dolayı cazip olmaktan çıkarmaktadır (ROI) [6, CEFIC, 2002]
- Ancak, bir inorganik kimya tesisi yatırım çok yüksek olmaktadır ve tesisler genellikle uzun ömürlü olarak tasarlanmakta ve kısa vadede yenilenmemektedir. Yatırım maliyetleri genelde dünya ölçeğinde standart yeni bir LVIC-S tesisi için 200 - 800 milyon avro aralığındadır. Avrupa'da çok az yeni tesis ve inorganik kimya kompleksi bulunduğundan, mevcut tesisler, teknik ilerleme ve çevre standartlarına ayak uydurmak için iyileştirilmek zorunda kalmaktadır.
- Bu durum, ilk yatırımı, tesislerin altından kalkamayacağı %10-20'sinin üzerine çıkarmaktadır. Sonuç olarak, tesis kapanmaları gerçekleşmiştir.
- Ancak, teknik ve ekonomik boyutları, emtiaya göre çok farklı olduğundan (daha sofistike üretim prosesleri, daha sıkı hammadde seçimi, daha küçük üretim hacimleri, daha yüksek ve daha az dalgalı pazar fiyatları, vb.) bazı özel sınıf LVIC-S ürünleri için özel pazarlar bulunmaktadır. Belirli uygulamalar için özel sınıfların geliştirildiği sodyum bikarbonat (bakınız 2.), Bölüm), özel karbon siyahları (bakınız 4. Bölüm) veya çöktürülmüş kalsiyum karbonat (bakınız 7.12 no'lu madde) bunun tipik örnekleridir [6, CEFIC, 2002].

1.1.5 Avrupa LVIC-S sanayisi üretim ölçeği

LVIC-S sanayisindeki bileşiklerin çoğu için, mevcut eğilim, genel Avrupa kapasitesinin artırılması ve yeni üretim ünitelerine yatırım yapılmasından ziyade üretim sahalarının sayısının azaltılması yönündedir. Bu eğilim, genel anlamda, yukarıda belirtilen AB kimya sanayisinin en karakteristik özellikleriyle uyumludur [9, CEFIC, 2004].

LVIC-S sanayisi üretim ölçeği esas olarak, bu dokümanın 2. Bölüm ile 6. Bölüm'ünde yer alan AB-15'teki temel proseslerle ilgili mevcut bilgilere göre gösterilmektedir. Mevcut olduğunda, yeni Üye Devletler'deki LVIC-S sanayisiyle ilgili bilgiler de dahil edilmiştir – bakınız Şekil 1.17.

1.1.5.1 Soda külü

AB-25'te, Üye Devletler'in dokuzunda, Solvay prosesine dayalı soda külü üreten 14 tesis bulunmaktadır ve bunların toplam kapasitesi 7725 kt/yıl olup, dünya kül kapasitesinin yaklaşık %18'ini oluşturmaktadır [33, CEFIC-ESAPA, 2004].

Tesis başına kapasite aralığı, 160 - 1020 kt/yıl, bir başka ifadeyle yaklaşık 440 - 2800 ton/gündür (yılda 360 işletim gününden oluşan kabul edilen işletim faktörü).

1.1.5.2 Titanyum dioksit

AB-25'in (artı Norveç) 1488 kt/yıl TiO_2 üretim kapasiteleri yaklaşık %69 sülfat prosesi (1023 kt/yıl) ve %31 klorür prosesi (465 kt/yıl) olarak ayrılmakta ve dünya TiO_2 kapasitelerinin yaklaşık %37'sini oluşturmaktadır [20, CEFIC-TDMA, 2004], [13, EIPPCB, 2000].

AB-25'te (artı Norveç), Üye Devletler'den 11'i, Birlik geneline yayılan 20 tesiste titanyum dioksit üretimi gerçekleştirmektedir ve bu tesislerden beşi klorür, 15'i ise sülfat titanyum dioksit proses yoluna dayanmaktadır.

Tesis başına kapasite aralığı, 55 - 150 kt/yıl, bir başka ifadeyle yaklaşık 180 - 500 ton/gündür (burada, gösterim için, yılda 300 işletim gününden oluşan işletim faktörü kabul edilmiştir).

Sülfat proses yolunda tesis başına kapasite aralığı, 30 - 130 kt/yıl, bir başka ifadeyle 100 - 430 ton/gündür.

1.1.5.3 Karbon siyahı

AB-25'te 12 Üye Devlet 22 tesiste karbon siyahı üretimi gerçekleştirmektedir. Bu tesislerin toplam kapasitesi 1675 kt/yıl olup, dünya karbon siyahı kapasitesinin yaklaşık %21'ini oluşturmaktadır [47, InfoMil, 2002], [13, EIPPCB, 2000]. Tesis başına kapasite aralığı, 10 - 122 kt/yıl ve yaklaşık 35 - 400 ton/gündür.

1.1.5.4 Sentetik amorf silika

AB-15'te sekiz Üye Devlet 18 tesiste sentetik amorf silika üretimi gerçekleştirmektedir. 2002 verilerine göre, birleşik kapasite 392 kt/yıl olup, dünya sentetik amorf silika kapasitesinin yaklaşık %30'unu oluşturmuştur [49, CEFIC-ASASP, 2002]. 18 tesisin altısında pirojenik silika (toplam 72 kt/yıl), onunda çöktürülmüş silika (286 kt/yıl) ve ikisinde silika jel (34 kt/yıl) üretimi gerçekleştirilmektedir.

Bununla beraber, 2006 verilerine göre, birleşik kapasite, hala dünya sentetik amorf silika kapasitesinin yaklaşık %30'una karşılık gelen 620 kt/yıl ve kapasite aralığı 12-100 kt/yıldır.

Mevcut durumda, Yeni Üye Devletler ile ilgili herhangi bir bilgi bulunmamaktadır, bu nedenle, AB-25 ile ilgili herhangi bir veri sunulmamaktadır (bakınız 5. Bölüm; ayrıca bakınız Şekil 1.17).

1.1.5.5 İnorganik fosfatlar

Batı Avrupa'nın endüstriyel inorganik fosfatlarda (bir başka ifadeyle, sodyum, kalsiyum, potasyum ve amonyum fosfatlar) dünyadaki payı %48'dir.

1.1.5.5.1 Deterjan fosfatları

Mevcut durumda, AB-15'te dört Üye Devlet'te sodyum tripolifosfat (STPP) üretimi gerçekleştiren altı tesis faaliyette olup, bunların toplam kapasitesi tahmini 655 kt/yıldır. Tesis başına kapasite aralığı, Bir başka deyişle 30 - 165 kt/yıl, bir başka ifadeyle, 100 - 550 ton/gündür.

Mevcut durumda, yeni Üye Devletler ile ilgili deterjan fosfatları hakkında herhangi bir bilgi bulunmamaktadır (bakınız 6. Bölüm; ayrıca bakınız Şekil 1.17).

1.1.5.6 AB-25 LVIC-S sanayisinin üretim potansiyeli

LVIC-S sanayisi AB kimya sanayisi sektörünün en az dinamik olarak gelişen segmentlerinden biri olsa da (bakınız 1.1.1.3 no'lu madde) [9, CEFIC, 2004], LVIC-S sanayisi, oldukça önemli bir üretim potansiyeli ile nitelendirilmektedir ve kimya sanayisi sektörünün, birçok diğer kimya sanayisi sektörü ve AB ekonomisinin diğer sektörlerinin daha dinamik gelişimini sağlayan temel direklerinden birini oluşturmaktadır.

Avrupa LVIC-S sanayisinin üretim potansiyelini sentezleyerek göstermek bakımından, aşağıda Tablo 1.3'te, AB-15'teki (artı Norveç) en son yaklaşık birleşik üretim kapasiteleri sunulmaktadır. Mümkün olduğu durumlarda, aşağıdaki şekilde, AB-25'teki LVIC-S temel ürünleriyle ilgili kapasiteler de verilmektedir.

LVIC-S temel ürünleri (milyon ton/yıl)	Soda külü - (Solvay Prosesi)	Titanyu m dioksit (2 yol)	Karbon siyahı	Sentetik amorf silika	Deterjan fosfatları (STPP)
AB-15 kapasitesi	6,6	1,4	1,5	0,4	0,7
Yeni Üye Devletler(*)	1,1	0,1	0,2	???	???
AB-25 kapasitesi	7,7	1,5	1,7	0,4?	0,7?
(*) Mevcut durumda, AB-25'te yeni Üye Devletlerdeki LVIC-S temel sentetik amorf silika ve deterjan fosfatları tesisleri hakkında herhangi bir veri bulunmamaktadır.					

Tablo 1.3 AB LVIC-S temel ürünleri kapasiteleri
[33, CEFIC-ESAPA, 2004], [20, CEFIC-TDMA, 2004], [47, InfoMil, 2002], [49, CEFIC-ASASP, 2002], [92, EU DG Environment, 2002] ve [85, EIPPCB, 2004-2005]

1.1.5.7 AB-25 LVIC-S tesislerinin dağılımı

Aşağıda Şekil 1.17 'de, AB'deki bu dokümanda temel sanayi olarak ele alınan AB LVIC-S sanayisinin toplandığı yerler gösterilmektedir. AB-25 ölçeğinde en az 80 LVIC-S temel ürün tesisi belirlenmiştir (bir TiO₂ tesisi ile birlikte Norveç dahil).

Karmaşıklığı önlemek bakımından, Şekil 1.17 'de, daha önce seçili örnek LVIC-S tesisleri seviyesinde tanımlanan 20 yem fosfat tesisi gösterilmemektedir. Bu tesisler, deterjan fosfatlarıyla birlikte, temel ürün olarak verilmektedir – bakınız 6. Bölüm.

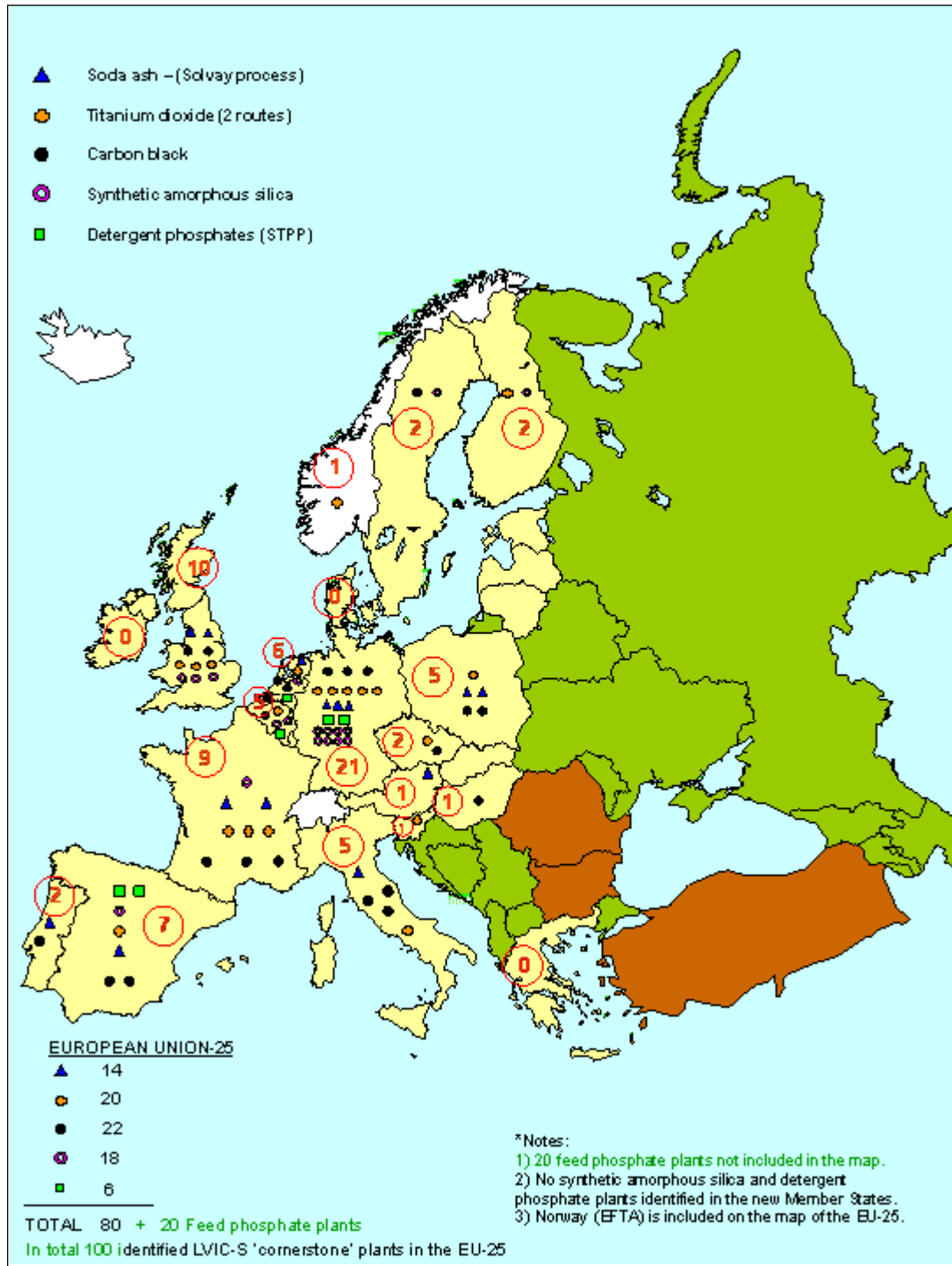
Belirlenen toplam 80 temel LVIC-S tesisinden (yem fosfat tesisleri de eklendiğinde toplam 100 temel ürün tesisi olmaktadır) 21'i Almanya, 10'u Birleşik Krallık, 9'u Fransa, 7'si İspanya, 6'sı Hollanda, 5'i ise sırasıyla Belçika, İtalya ve Polonya'dadır. Avusturya, Çek Cumhuriyeti, Finlandiya, Macaristan, Norveç, Portekiz, Slovenya ve İsveç'in her birindeki temel ürün tesisi sayısı 5'in altındadır. Danimarka, Yunanistan, İrlanda ve Lüksemburg, temel LVIC-S sanayisi seviyesinde temsil edilmemektedir.

Belirlenen temel ürün tesisleri, en küçük 10 kt/yıl kapasiteli karbon siyahı tesisinden en büyük 1000 kt/yıl kapasiteli soda külü tesisine kadar çok geniş bir kapasite aralığı ile nitelendirilmektedir.

Buna ek olarak, AB-25'te, seçili örnek LVIC-S ürünlerinin üretimi için 300'ün üzerinde tesis bulunduğu bildirilmektedir. Bu tesisler arasında, çöktürülmüş kalsiyum karbonat tesisleri en çok sayıdadır (bakınız 7.12 no'lu madde).

Seçili örnek LVIC-S ürünleriyle ilgili tesisler haritaya dahil edilmemiş olsa da Şekil 1.17 , AB-15'teki ve genel anlamda AB-25 ölçeğinde LVIC-S sanayisi potansiyelinin bir göstergesini oluşturmaktadır.

Seçili örnek LVIC-S ürünlerini üreten 300'ün üzerindeki tesis yukarıdaki 80 LVIC-S temel ürün tesisi listesine eklenirken, AB-25 LVIC-S sanayisiyle, kapasite aralığı çok geniş olan ve çok çeşitli üretim prosesleri kullanan yaklaşık 400 kadar tesisin ilişkilendirilebileceği varsayılabilir.



Şekil 1.17 AB-25'te LVIC-S temel ürün tesislerinin dağılımı
 [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [20, CEFIC-TDMA, 2004], [47, InfoMil, 2002], [49, CEFIC-ASASP, 2002], [92, EU DG Environment, 2002], [85, EIPPCB, 2004-2005]

1.2 Temel LVIC-S üretim prosesleri

1.2.1 ila 1.2.5 no'lu maddelerde, AB genelinde uygulanan LVIC-S temel ürün prosesleri açıklanmaktadır. Bu prosesler, bu dokümanın 2. ila 6. Bölümü'nde ayrıntılı olarak sunulmaktadır.

1.2.1 Rafine sodyum bikarbonat ile birlikte soda külü

AB-25'teki sodyum karbonat üretimi, ana hammaddelerini kireçtaşı, tuzlu su, amonyak ve kokun oluşturduğu Solvay soda külü amonyak prosesine dayanmaktadır [33, CEFIC-ESAPA, 2004] (ayrıca bakınız Şekil 1.15).

Rafine sodyum bikarbonat, soda külü tesisinden alınan sodyum karbonat çözeltiyi (kalsine soda) bazında üretilmektedir. Rafine sodyum bikarbonat tesisi, Solvay prosesiyle çalışan soda külü tesisine tamamen entegredir [33, CEFIC-ESAPA, 2004].

1.2.2 Titanyum dioksit

Eski sülfat prosesi (sülfürik asitle özütleme) veya yeni klorür prosesi (klor ile özütleme) olmak üzere iki proses ile TiO_2 üretilmektedir [13, EIPPCB, 2000]. Dünya genelinde TiO_2 üretimi için başlangıç maddeleri, sülfat prosesinde ilmenit ve titanyumlu cüruf, klorür prosesinde ise lökoksen, rutil, sentetik rutil, ilmenit veya titanyumlu cüruftur [13, EIPPCB, 2000].

1.2.2.1 Sülfat prosesi

Titanyumlu mineralin sülfürik asitle reaksiyonu, metal oksitleri, esas olarak titanyum ve demir sülfatları olmak üzere çözünebilir sülfatlara dönüştürür. Çözeltideki demir oranı giderildikten sonra, hidroliz için görece temiz titanyum çözelti gönderilir. Bu aşamada çıkan ürün, kalsinasyon yoluyla gerekli kristaline dönüştürülen mikrokristalin titanyum oksittir [13, EIPPCB, 2000].

1.2.2.2 Klorür prosesi

Klorür prosesi aşağıdaki adımlara göre ilerlemektedir: titanyum tetraklorür yükseltgemesinin izlediği, sonuç olarak titanyum dioksit (pigment boyutunda) ve klora (geri dönüşüm için) kayan titanyumlu cevherden klor vasıtasıyla titanyum özütlemesi. Kaliteli bir baz pigment, yükseltgeme reaktöründe üretilir. Burada, titanyum tetraklorür, çekirdeklenme/büyüme katkı maddeleri ortamında oksijen veya oksijenle zenginleştirilmiş hava ile reaksiyona girer [13, EIPPCB, 2000].

1.2.2.3 Yaş işlem (kaplama)

Titanyum dioksit pigmentleri, baz pigmentin pigment özelliklerini artırmak için kaplanır. Kaplama teknikleri yıllar içerisinde geliştirilmiştir ve belli ölçüde, yaş yol kaplamaları kullanılarak, sülfat ve klorür baz pigmentleri yaygındır [13, EIPPCB, 2000].

1.2.3 Karbon siyahı

Günümüzde, karbon siyahının %95'ten fazlası, hem yüksek karbon siyahı verimi hem üretilen karbon siyahının muhtelif kalitelerinin elde edilmesini sağlayan fırın siyahı prosesi kullanılarak üretilmektedir. [13, EIPPCB, 2000], [48, W. Buchner ve ark, 1989].

Sıvı hidrokarbon hammaddelerinin kullanımı, karbon siyahı verimini artırmakta ve çok daha geniş yelpazede ürünün üretilmesine olanak tanımakta, dolayısıyla bu tür hammadde (rafineriler, koklaştırma tesisleri, katalitik parçalayıcılar ve etilen üretimi için buhar parçalayıcılardan ve petrolün katalitik sentezinden çıkan) günümüzde neredeyse sadece karbon siyahı sanayisinde kullanılmaktadır.

1.2.3.1 Artışlem

Karbon siyahı yüzeyinin kimyasal niteliği, karbon siyahının uygulamalarıyla bağlantılı davranışı için kritik önemdedir ve imalat prosesinin bir işlevidir. Fiziksel olarak adsorbe edilen organik maddelere ek olarak, yüzeyde, kimyasal olarak birleştirilen yüzey oksijeni bulunur. Özel durumlarda, uçucu bileşenlerin içeriğinin artırılması istenebilmektedir. Bu, asidik yüzey gruplarının oluşturulduğu yükseltgenme artışı ile sağlanır [13, EIPPCB, 2000].

1.2.4 Sentetik amorf silika

Sentetik silikaların üretiminde temel hammadde, su camı veya silanlardır. Bu ürünler için iki ana yol bulunmaktadır: termal ve yaş. Termal yol pirojenik silika, yaş yol ise çöktürülmüş silika ve silika jel ile sonuçlanmaktadır [13, EIPPCB, 2000].

1.2.4.1 Sentetik amorf pirojenik silika

Termal prosesler, tetraklorür veya monoksit gibi uçucu silikon bileşiklerin ara ürünler olarak hazırlandığı, monoksidin daha sonra, oldukça dağınık son silika ürünleri vermek için yüksek sıcaklıklarda hidrolize edildiği yüksek sıcaklıkları kullanmaktadır. Pirojenik amorf silikalar, termal alev hidrolizi ile üretilmektedir [87, Ullmann's, 2001].

1.2.4.2 Sentetik amorf çöktürülmüş silika

Yaş proseslerle üretilen silika şunları içermektedir: çöktürülmüş silika ve silika jeli [13, EIPPCB, 2000]. Çöktürülmüş silika üretimi için hammaddeler, sulu alkali metal çözeltileri ve asitler, genellikle sülfürik asittir [87, Ullmann's, 2001]. Proses adımları şöyledir: çöktürme, filtrasyon, kurutma, öğütme ve bazı durumlarda, sıkıştırma ve taneleştirme.

1.2.4.3 Silika jel

Silika jeller, sulu alkali metal silikatların (su camı), asitlerle nötralizasyonu yoluyla üretilmektedir. Ticari ölçekte, bu proses, hammadde seyreltme, sentez (sol oluşumu/ jelleşme), yıkama/ yaşlandırma ve kurutma ve bunları izleyen eleme, öğütme veya son ürüne bağlı olarak yüzey modifikasyonundan oluşmaktadır.

1.2.5 İnorganik deterjan, gıda ve yem fosfatları

1.2.5.1 Deterjan ve gıda fosfatları - sodyum tripolifosfat

Bu ailenin ana ürünü, sodyum tripolifosfat (STPP), esas olarak deterjanlarda kullanılmaktadır ve aynı zamanda Avrupa'da üretilen ana gıda fosfatıdır [6, CEFIC, 2002].

STPP üretim prosesi ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) iki adımdan oluşmaktadır. Birinci adımda, termal, saflaştırılmış veya saflaştırılmamış (yeşil) fosforik asit, sodyum hidroksit veya sodyum karbonat ile doğru oranda karıştırılır.

İkinci adımda, ortaya çıkan çözelti, bazı durumlarda derişim sonrasında, katı sodyum fosfatın elde edildiğı sprey veya döner kurutucuya yönlendirilir. Aynı kurutma ekipmanında veya ayrı bir fırında kalsinasyon gerçekleştirilebilmektedir. Kalsinasyonlardan sonra, ürün genelde, fosfatın polifosfata dönüşümünü artırmak için belli bir süre sıcak tutulur [6, CEFIC, 2002], [85, EIPPCB, 2004-2005].

1.2.5.2 Yem fosfatları - dikalsiyum fosfat

İnorganik yem fosfatları, fosfat kayasından elde edilen fosfor $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ veya saflaştırılmış fosforik asit içeren bileşiklerden oluşmaktadır. Fosfatın mineral katyonlarla reaksiyonuyla, farklı yem amaçlarıyla çok çeşitli fosfatlar üretilmektedir.

Hayvan yemi için en yaygın kullanılan fosfatlar, kalsiyum fosfatlar - bu grupta ana ürün, dikalsiyum fosfattır - ayrıca, magnezyum fosfatları, sodyum fosfatları, amonyum fosfatları ve kombinasyon fosfatlarıdır [6, CEFIC, 2002].

1.3 LVIC-S sanayisinde çevre konularına genel bakış

1.3.1 Ana hammaddeler

LVIC-S hammaddelerine bakıldığında, çoğu madde üç kategoride sınıflandırılabilir [6, CEFIC, 2002]:

- Cevherlerden veya doğal olarak bol bulunan ürünlerden üretilen LVIC-S. Örnekler:
 - Sodyum klorür tuzlu suyu ve kireçtaşı - soda külü hammaddesi
 - Sodyum klorür tuzlu suyu - sodyum klorat hammaddesi
 - Titanyum cevherleri - titanyum dioksit hammaddesi
 - Fosfat kayası - fosforik asit hammaddesi, bazı fosfatların doğrudan hammaddesi ve fluosilik asit hammaddesi.

Bu hammaddelerdeki katılaşma içeriğı, emisyonlar üzerinde önemli bir rol oynamaktadır veya son ürünleri kontamine edebilmektedir. Bazı zamanlar madencilik aşamasında ön işlem prosesi uygulanmaktadır ve bu, cevherin niteliğıyle birlikte, LVIC-S üretim aşamasında giderilecek atık malzeme miktarını büyük ölçüde değiştirebilmektedir. Örnekler:

- Sodyum perborat hammaddesi olarak ham boraksa karşı boraks
- Alüminyum florür hammaddesi olarak fluosilik aside karşı fluşpat

- En azından kısmen, ikincil veya tekrar kullanılan ürünlerden üretilen LVIC-S. Örnekler:
 - Hurda çinkodan elde edilen çinko klorür ürünleri
 - Fluosilik asitten üretilen alüminyum florür
 - Kromat yoluyla üretilen sodyum sülfat
- Daha çeşitli hammaddelerden üretilen LVIC-S. Örnekler:
 - Deterjan, yem ve gıda fosfatları - farklı fosforik asit sınıflarından üretilen
 - Zeolitler - sodyum silikat ve sodyum alüminat çözeltilerinden üretilen
 - Demir oksit pigmenti - sülfat yolu temelinde titanyum dioksit üretiminin yan ürünü olarak elde edilen sulu demir sülfattan üretilen
 - Pirojenik sentetik amorf silikalar - silanlar ve alkilsilanlardan üretilen
 - Çöktürülmüş sentetik amorf silikalar - su camından üretilen
 - Karbon siyahı - rafineri üretim tortusu (decant oil), etilen parçalayıcı artığı ve kömür katran damıtma ürünleri gibi çeşitli hidrokarbon bazlı hammaddelerden üretilen
 - Çöktürülmüş kalsiyum karbonat - kalsiyum oksitten üretilen

1.3.2 İkincil hammadde ve enerji

“İkincil hammadde” terimi, ana hammaddelerin dönüştürülmesini sağlayan maddeleri ifade etmektedir. Havadaki oksijen bu maddelerden biridir. LVIC-S üretiminde sık sık karşılaşılan diğer maddeler şöyledir [6, CEFIC, 2002]:

- Örneğin klorür yolu ile alüminyum klorür veya titanyum dioksit üretmek için kullanılan klor
- Örneğin sülfat veya çinko sülfat üretmek için kullanılan sülfürik asit
- Örneğin soda külü veya kalsiyum karbür üretmek için kullanılan karbon (örneğin kok)
- Sentetik amorf silika üretmek için kullanılan hidrojen
- Karbon siyahı üretmek için kullanılan doğal gaz veya petrokimya yağları

Ayrıca, büyük oranda hammadde veya mamülleri saflaştırmak için kullanılan bazı tepkenler (örneğin, soda külü, sodyum hidroksit., kalsiyum hidroksit).

Bazı LVIC-S proseslerinde, enerji ihtiyacı çok büyüktür. LVIC-S proseslerine önemli enerji girdileri şöyledir:

- Örneğin sodyum klorat veya sodyum karbür üretiminde elektrik
- Tuzlu sudan soda külü üretimi için elektrik ve termal enerji

Proses seviyesinde enerji dengesi ile sahadaki enerji entegrasyonu, her bir kimya kompleksine özgüdür ve ekonomik işleyebilirlik için çok önemli kriterlerdir. LVIC-S temel ürün - örneğin soda külü [33, CEFIC-ESAPA, 2004], titanyum dioksit [20, CEFIC-TDMA, 2004] ve karbon siyahı [47, InfoMil, 2002] - üretim tesislerinde proses seviyesinde enerji tasarrufu konusunda birçok örneğe rastlanmaktadır.

1.3.3 Su kullanımı

Su, LVIC-S bileşiklerinin üretiminde önemli bir rol oynamakta, söz konusu üretimde aşağıdaki şekilde kullanılabilir:

- Soğutma veya ısıtma için ısı transfer maddesi
- Kazan tesisleri için hammadde
- Çözünmez maddelerin taşınması için taşıma maddesi
- LVIC-S maddesi bileşeni (örneğin kristalleştirme suyu)
- Çözücü
- Yıkama/temizleme maddesi
- Hava kirletici azaltım sıvısı, vb.

Proses güvenliği ve işletilebilirlik koşullarına uygun olarak, suyun azaltılmasını sağlamak amacıyla, Direktif'in Ek IV'ünde açıklanan ve 8. Bölüm “LVIC-S Sanayisi Ortak Mevcut Teknikler”de analiz edilen enerji ve çevre yönetimi araçları uygulanmaktadır [11, The Council of the EU, 1996], [6, CEFIC, 2002].

1.3.4 Havaya verilen emisyonlar

İlk kirletici grubu, su, asidik su veya alkali su ile zayıflatılan SO_2 , HCl , HF , SiF_4 , NH_3 , Cl_2 ve H_2S gibi maddeleri içermektedir. Bu nedenle, atık işlemi, bir veya daha fazla adımda gerçekleştirilen, sulu çözeltilerde absorpsiyona dayanabilmektedir [6, CEFIC, 2002].

Güçlü asitler, sisler ve aerosoller kolay bir şekilde oluştuğundan, birçok durumda absorpsiyon sistemleri, tercihen bir buğu giderici ile desteklenen çok kademeli sistemler olabilmektedir. Prosese yeniden resirkülasyonunun gerçekleşmemesi halinde, absorpsiyon sisteminden kaynaklanan çözeltiler, bertaraf öncesinde pH düzeltilmesi ve diğer özelliklerin ayarlanması için işlenmek zorunda kalabilmektedir.

İkinci kirletici grubu, prosten ve genelde yaş ve kuru azaltım sistemlerinin kullanıldığı hammadde ve son ürünlerin taşınmasından kaynaklanan toz emisyonlarını içermektedir.

NO_x ve VOC emisyonları yalnızca bazı durumlarda dikkate alınacaktır. Prosese ve seçilen malzeme taşıma tekniklerine (örneğin, hava ile taşımaya karşı mekanik taşıma) bağlı olarak, gaz akımının (vent stream) debisi, kirletici derişimi ve niteliğı (kesintisiz - kesintili akış) büyük oranda değışebilmektedir.

LVIC-S bileşiklerinin üretiminde karşılaşılabilecek hava emisyonu sorunlarıyla ilgili bilgiler için, 8.2. no'lu maddeye bakınız.

1.3.5 Suya verilen emisyonlar

Üretim prosesinden kaynaklanan sıvı tahliyelerine ek olarak, suya verilen emisyonlar, hava emisyonlarının azaltım sistemlerinden kaynaklanan atık akımları, yarı kapalı soğutma suyu şebekesi ve buhar jeneratörlerinden gerçekleşen tahliyeler, bakım ekipmanından kaynaklanan temizlik suyu ve kontamine yağmur suyunu içermektedir [6, CEFIC, 2002].

LVIC-S sanayisinde organiklerin (TOC) bulunması olağan olmasa da tuzlar ve inorganik maddeler (halojen ve fosfor bileşikleri dahil), asitleştirici ve alkalileştirici maddeler, metaller ve ağır metaller, askıda maddeler ana bulaşkanları oluşturmaktadır. LVIC-S sanayisinde nitratlar ele alınmadığı ve yalnızca sınırlı ölçüde amonyak ele alındığı için, bazı su ortamlarındaki ötrofikasyon, fosfatların suya verilmesiyle ilgili olabilmektedir.

Çözünmemiş tuzların (örneğin, soda külü üretiminde kalsiyum klorür) emisyonu, doğru bir şekilde ele alınmaması durumunda önemli bir çevre sorununa dönüşebilmektedir [6, CEFIC, 2002], [33, CEFIC- ESAPA, 2004].

LVIC-S bileşiklerinin üretiminde su emisyonu sorunlarıyla ilgili bilgiler, 8.3. no'lu maddede verilmektedir.

1.3.6 Yan ürünler ve katı atıklar

LVIC-S prosesleri arasında iyice belirlenmiş ortak özellikler yoktur ancak, aşağıda sayılan birkaç kuralın akılda tutulması gerekmektedir [6, CEFIC, 2002], [14, EIPPCB, 2003]:

- Cevherler kullanıldığı zaman, bunların katışkıları emisyon, atık veya ürünün bir parçasına dönüşmektedir. Atık miktarı büyük olabilmekte ve uygun hammadde kaynaklarına bağlı olabilmektedir.
- Doğal hammadde çıkarımı, çıkarım ve işleme aşamalarında atık üretebilmekte ayrıca, ardıl proseslerinde atıklar üretilebilmektedir. Bu, yaşam döngüsü değerlendirmesi süreciyle ilgilidir.
- Katı atık bertaraf ve yan ürün kullanımı sorunu analiz edilirken, bunun işlenebilir olmayan atıklar (doğrudan, işlenen cevherin tipi ve niteliğıyle ilgili) ve işlenebilir atıklar (yan ürün şeklinde iyileştirilebilen, yeniden işlenebilen ve kullanılabilen, bir tesisin ek çıktıları olan atıklar) bakımından gösterilmesine ihtiyaç vardır. Bu nedenle, atık kullanım derecesinin, LVIC-S sanayisi için haklı performans ifadesi olduğu ancak prensipte, bunun yalnızca işlenebilir atıklar için kullanılması gerektiğı unutulmamalıdır.
- Bazı proseslerde, işletmeciler karmaşık atık işleme ünitelerine yatırım yapamamaktadır zira bunlar, LVIC-S prosesini minimum ekonomik verimlilik seviyesinde işletmek için çok maliyetli olabilmekte, atık geri kazanım faaliyeti çok fazla enerji tüketebilmekte ve geri kazanılan yan ürün için yeterli pazar talebi bulunmayabilmektedir. Soda külü ve diğer sanayilerde CaCl₂ kullanımı sorunu burada örnek olarak verilmiştir. 2. Bölüm ve 7.7 ve 7.11 no'lu maddelere bakınız [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [56, InfoMil, 2004], [95, CEFIC-Brunner Mond, 2004].

- Suda çözünen büyük miktarlardaki sülfat iyonları kireçle çöktürüldüğünde, kalsiyum sülfat genelde yan ürün olarak elde edilmektedir - örneğin, titanyum dioksit sülfat proses yolunda. Beyaz ve kırmızı alçının, bu yan ürünler için yerel talebi karşılamak üzere ilgili eş üretimiyle birlikte sülfat yolu ile titanyum dioksit üretiminde olduğu gibi, alçı kullanımına ilişkin uzun süreli bir strateji uygulanmadığı sürece, bertarafı mümkün olmayan kalsiyum sülfatın geri kazanımı genelde uygulanabilir olmamaktadır [20, CEFIC-TDMA, 2004], bakınız 3. Bölüm.

Her durumda, atık yönetimi için, IPPC Direktifi Ek IV 1. ve 3. maddesine uygun uzun süreli bir strateji geliştirilmesi gerektiği zira bunun bu durumda yukarıda belirtilen alçı gibi, sülfat proses yolu ile TiO_2 üretiminden doğan yan ürünler için bir pazar oluşturulmasıyla dahi sonuçlanabileceği unutulmamalıdır [85, EIPPCB, 2004-2005].

1.4 LVIC-S sanayisinde ünite prosesleri ve altyapı

1.4.1 LVIC-S sanayisinde ünite prosesleri ve ünite işlemleri

Kimyasal proses sanayilerinde kullanılan terimlere göre [31, R. N. Shreve, 1945], kimya tesisleri ve komplekslerinin geliştirilmesi amacıyla endüstriyel projelerde uygulanan kimya mühendisliği aşağıdaki şekilde tanımlanabilmektedir:

$$\begin{array}{ccccc} \text{Kimya mühendisliği} & \sim & \text{Ünite prosesleri} & + & \text{Ünite işlemleri} \\ \text{(kimya sanayisi projesi)} & & \text{(kimyasal} & & \text{(fiziksel} \\ & & \text{değişiklikler)} & & \text{değişiklikler)} \end{array}$$

LVIC-S sanayisi ve ilgili faaliyetlerle ilgili en karakteristik ünite prosesleri örnekleri, Tablo 1.4'te verilmektedir.

~ Ünite prosesi	LVIC-S sanayisi ürünü (veya ilgili faaliyet)
Yanma	Kok yakma - soda külünde kireçtaşının ısı bozunması Solvay prosesi (yakıt yakma, buhar ve güç üretimi - ayrıca Büyük Yakma Tesisleri (BYT) MET-REF'e bakınız)
Yükseltgenme	Titanyum dioksit - klorür yolu, çinko oksit, kurşun oksit, sodyum perborat/perkarbonat, sentetik amorf silika (termal yol). Elemental fosfordan fosforik asit üretimi – LVIC-AAF MET-REF'e bakınız.
Nötralizasyon	Sodyum tuzları, sodyum tripolifosfat (LVIC-S sanayi komplekslerinde atık su arıtma)
Silikat oluşumu	Sodyum silikat, çöktürülmüş silikat
Elektroliz	Sodyum klorat. Kostik soda için - Klor-Alkali MET-REF'e bakınız
Çift bozunma	Soda külü; sodyum, potasyum ve magnezyum tuzları (LVIC-S sanayi komplekslerinde su yumuşatma)
Kalsinasyon	Soda külü, titanyum dioksit (sülfat proses yolu), sodyum tripolifosfat
İndirgenme	Kalsiyum karbür, silikon karbür, sodyum tuzları, titanyum dioksit - sülfat yolu, çinko oksit
Halojenleme	Titanyum dioksit - klorür yolu, alüminyum klorür
Hidrasyon ve hidroliz	Magnezyum oksit, sönmüş kireç, titanyum dioksit - sülfat yolu
Piroliz veya parçalama	Karbon siyahı

Tablo 1.4 LVIC-S sanayisi tipik ünite prosesleri [31, R. N. Shreve, 1945]'e göre

LVIC-S sanayisinde genel olarak uygulanan büyük ünite işlemleri ise şunları kapsamaktadır [31, R. N. Shreve, 1945]:

Sıvı akışı	Isı transferi	Buharlaştırma	Gaz absorpsiyonu
Adsorpsiyon	Damıtma	Kurutma	Karıştırma
Sınıflandırma	Çökeltme	Filtrasyon	Tarama
Kristalleştirme	Santrifüj	Boyut küçültme	Malzeme taşıma

LVIC-S sanayisinde yaygın olarak uygulanan ve bu sanayinin karakteristiği olan aşağıdaki dört ünite işlemi, bir başka ifadeyle boyut küçültme, çökeltme, filtrasyon ve kurutma, Ek 2- LVIC-S Sanayisi Seçili Ünite İşlemleri'nde verilmektedir [13, EIPPCB, 2000].

1.4.2 Tipik bir LVIC-S üretim tesisinin özellikleri

“Büyük hacimli inorganik kimyasallar - katılar ve diğer” üretimine yönelik tipik bir LVIC-S tesisi genellikle, Şekil 1.14'te gösterildiği gibi birçok alt ünitelerden oluşur. Ayrıca bakınız aşağıda 1.4.3 no'lu madde. Bu alt üniteler genelde şunları içerir:

- Teknik olarak yapılabilir ve ekonomik olarak uygulanabilir olduğunda buhar ve/veya ısteğe bağlı olarak elektrik enerjisi üreten enerji temin ünitesi (enerji kısmen ısı olarak sentez adımından geri kazanılabilmektedir)
- Hammadde temin ve hazırlama ünitesi
- Hammadde ile başlayan ve ham ürün ile sona eren sentez prosesinden oluşan bölüm
- Gerekli spesifikasyon limitlerini karşılamak zorunda olan, ham üründen son ürüne saflaştırma prosesi. Birçok LVIC-S prosesinde, bu adım yalnızca ham ürünün filtrelenmesi, yıkanması ve kurutulmasından oluşmaktadır. Bu aşamada genellikle SIC tesisine bir ürün (off-spring) bağlantısının bulunduğu unutulmamalıdır.
- Son ürünün ambalajlanması, depolanması ve yüklenmesi
- Boru sonu - atık akımı yönetimi - ısteğe bağlı önlemleri
- Aşağıdakiler için birçok alt üniteyi birbirine bağlayan kapsamlı altyapı:
 - Enerji, su, gaz ve hammadde temini
 - Çevre koruma ve atık uzaklaştırma
 - Sağlık ve güvenlik

Üniteler ile alt üniteler arasında malzeme ve enerji alışverişinin olduğu kimya tesislerinin karmaşıklığı, bir proses veya tekniğin seçiminde evrensel bir yaklaşım bulunmadığını göstermektedir. Yerel koşullar, stratejik, teknik ekonomik, sosyal faktörler ve çevre ve güvenlik faktörleri arasındaki en iyi ara çözüm olacak proses seçiminde kilit faktörü oluşturacaktır.

1.4.3 LVIC-S üretim tesisi altyapısı

Şekil 1.14'te gösterildiği üzere, hemen her LVIC-S üretim tesisi, üretim ünitelerini birbirine bağlayan kapsamlı bir altyapıya sahip olacaktır. Doğrudan üretim prosesine dahil olmasa da altyapı, prosesin etkin, güvenli ve çevreye zarar vermeden işlemlerini sağlayacak zorunlu hizmetleri (yardımcı tesisler) sağlamaktadır. 1.4.3.1 ila 1.4.3.6 no'lu maddede, bu yardımcı ekipmanın kısa tanımları sunulmaktadır [13, EIPPCB, 2000].

1.4.3.1 Enerji temini

LVIC-S sanayisi proseslerinin birçoğu önemli bir enerji gereksinimine sahiptir. Enerji kaynağı, proses gereksinimleri ve yerel olarak bulunabilirliğe bağlı olmaktadır. Birçok işletmeci, enerji temini için üçüncü tarafları alt yüklenici olarak kullanmakta veya birçok sahada mevcut olan merkezi tesislerden yararlanmaktadır.

Proses fırınları, buhar kazanları, türbinlerde güç üretimi, ısı değişimi (daha sıcak olan bir ürün, ara buhar veya hammaddeye karşı) ana kaynakları oluşturmaktadır.

Proses fırınları, birçok endotermik kimyasal proseste ana ısı kaynağıdır. Bu fırınlar genelde gaz veya sıvı yakıtlıdır. Burada örnek olarak karbon siyahı üretim prosesi verilmektedir.

Buhar normalde buhar kazanları veya Kombine Isı ve Güç (CHP) ünitelerinde üretilir. Kazanlardan alınan enerji, kapalı resirkülasyon devrelerinde bir ısı transfer ortamını (genellikle buhar) kullanan bir tesise dağıtılır.

Büyük bir kimya kompleksinde genelde buhar birçok entalpi seviyesinde (yüksek, orta veya alçak basınç) bulunur. Prose ısı girişi doğrudan (örneğin buhar enjeksiyonuyla) veya belli bir ısı eşanjörü (genelde huzme borulu tip) yoluyla dolaylı olarak gerçekleşir. Buhar kullanımından kaynaklanan kondensat, kazana dönüş için kendi toplama sistemine sahip olacaktır.

Pompa, mikser, kompresör gibi ekipmanlar ve aydınlatma için elektrik gücü gereklidir. Güç sahada üretilebilmekte veya satın alınabilmektedir ancak, kimya sanayisinde güç ve buhar üretimini CHP ünitelerinde birleştirme eğilimi vardır. CHP üniteleri hem buhar hem elektrik ihtiyacını karşılamaktadır ve çok yüksek toplam enerji verimliliğine (>%85) sahiptir. Bu üniteler aynı zamanda harici güç kaynaklarına bağımlılığı azaltmakta hatta şebekeye fazla güç sağlayabilmektedir. CHP sistemi, ısı/güç oranının en az 1/1 olduğu ve gücün en az yılda 6000 saat gerekli olduğu durumlarda en başarılı olmaktadır.

En az 7200 saat/yıl ve 8500 saat/yıla kadar (soda külü tesisleri) imalat süresine sahip olarak LVIC-S sanayisi, CHP uygulamalarının uygun bir alanıdır. Kimya sanayisindeki ısı ve güç üretimini birleştirme (CHP) eğilimi, iç enerji piyasasındaki yararlı ısı talebine dayalı kojenerasyonun desteklenmesi hakkında 11.02.2004 tarih ve 2004/8/EC sayılı yeni AB Direktifi'ne tamamen uygundur [86, The Council of the EU, 2004].

1.4.3.2 Soğutma

Genel bir kural olarak, atık ısı artışları en aza indirildiğinde ve ısı geri kullanımı ile ilgili olanakların tamamı tüketildiğinde son çare olarak kullanılır (örneğin, soğuk besleme akımları, sıcak ürün akımlarına karşı ısıtılabilir). Bu tür bir ısı entegrasyonu uygulanarak, önemli bir enerji tasarrufu sağlanabilmekte ve ilgili emisyonlar azaltılabilmektedir – Pinch teknolojisi ile ilgili 8.8.3.1 no'lu maddeye bakınız.

Ekzotermik proseslerden ısı giderimi, proses kontrolü ve güvenlik nedenleriyle çok önemlidir ve soğutma aynı zamanda, belli proses adımları için doğru koşulları oluşturmak amacıyla gerekli olabilmektedir. Genelde soğutma sistemleri, prostesten ısı giderimi için bir çeşit ısı eşanjörü, bir ısı transfer ortamı ve ısının ortama yayılması için bir mekanizma içermektedir.

Çok çeşitli soğutma sistemleri mevcuttur ve kimya sanayisi genelinde ortak yollarla kullanıldıklarından, bu teknolojiler ayrıntılı olarak, Endüstriyel Soğutma Sistemleri ile ilgili bir özel paralel MET-REF kapsamında yer almaktadır.

Soğutma sistemlerinin uygulanması büyük oranda sahaya özgü koşullara bağlıdır ve soğutma gereksinimlerini belirlemek için her bir durumun, diğerleri arasında Endüstriyel Soğutma Sistemleri MET-REF prensiplerini kullanarak ayrı ayrı değerlendirilmesi gereklidir. Ana mülahazalar şöyledir:

- Kaynak kullanımı (su, hava, enerji, kimyasal maddeler)
- Suya (kimyasallar ve ısı) ve havaya verilen emisyonlar, gürültü, duman bulutları ve atık üretimi
- Risk boyutları ve belirli olaylardan (başlatma/durdurma) kaynaklanan kirlilik

1.4.3.3 Dondurma

Dondurma, proseslerin soğutma suyu ile elde edilebilen sıcaklıkların altında sıcaklıklara ihtiyaç duyduğu durumlarda ve genellikle bir merkezi tesis ile sağlanmaktadır. Klorofluorokarbonlar (CFC'ler) veya hidro klorofluorokarbonlar (HCFC'ler) gibi ara maddeler, herhangi bir yeni dondurma sisteminde kullanılmamakta ve bu maddelerin kullanıldığı yerlerde değişim planları bulunmaktadır.

Soğutulmuş su (yaklaşık 10 °C sıcaklıklar için) veya tuzlu su (-30 °C) gibi farklı soğutma sıvıları kullanılarak soğuk, kimya kompleksine dağıtılmaktadır. Ayrıca, sık sık amonyak bazlı dondurma sistemleri uygulanmaktadır (-33 °C sıcaklıklar için). Pompa, boru ekleri, vb. yerlerden soğutucu sıvı kaybını en aza indirmek için önlemler alınmaktadır. Kaçak kayıpların (örneğin gaz amonyak) tespiti için uzak algılama sistemleri kullanılabilir.

1.4.3.4 Depolama ve taşıma

Rutin işletim, tesis devreye alma veya kapamalar veya endüstriye kazalar sırasında hammadde, ara madde, ürün ve atık depolarından emisyonlar kaynaklanabilmektedir. Maddeler, gaz, sıvı veya katılar olarak depolanabilmekte ve depolar, fıçı, tank, ara dökme ürün konteynerleri ayrıca katı inorganik kimyasal hammaddeler ve ürünlerin açık depoları gibi çeşitli şekillerde olabilmektedir.

Birçok LVIC-S hammaddesi ve cevheri, ara ürün ve son ürün, torbalar, büyük torbalar veya genellikle üstü kapalı bir yerde ya da açık havada dökme olarak depolanmaktadır. Ayrıca, malzemeler depoya gönderilip alınırken emisyonlar meydana gelebilmektedir. Depolanan malzemenin niteliğinden dolayı, bazı tesisler (örneğin çok toksik klorün sevkinin gerçekleştiği klorür yolu titanyum dioksit tesisleri), SEVESO II Direktifi'nin hükümlerine tabidir [23, The Council of the EU, 1996].

Diğer taraftan, büyük kimyasal üretim tesislerinde dökülme tehlikeleri daha düşük olabilmektedir zira bu tesisler, taşıma araçlarının (demiryolu veya karayolu tankerleri ya da tekneler) yüklenmesi, nakliyesi ve varış noktalarında boşaltılması ihtiyacını ortadan kaldırmaktadır. Ancak, büyük kimya komplekslerinde, büyük miktarlarda malzeme sevki gerçekleşmektedir, bu nedenle bu komplekslerde üretim ölçeği ciddi bir husus olmaktadır. Ayrıca, bu tesisler sık sık kimyasalların uzun boru şebekelerinden pompalanmasını gerektirmekte ve bu durum, uzak boru hatlarında arıza riskini doğurmaktadır.

LVIC-S sanayisinin en karakteristik depolama yöntemi olan dökme depolamayla ilgili olarak, kimya sanayisinde ortak yollarla emisyonların önlenmesi için birçok teknik kullanılmaktadır. Birçok farklı MET-REF'te tekrar tekrar açıklamaktan ziyade bu teknikler özel paralel bir MET-REF, "Dökme veya Tehlikeli Malzemelerin Depolanmasından Kaynaklanan Emisyonlar" kapsamında sunulmaktadır. Bu nedenle, bu paralel MET-REF bu dokümanla birlikte okunmalıdır.

1.4.3.5 Vakum

Vakum, sevki gerçekleşen gaz miktarı ile sistemdeki soğuma/yoğuşma derecesine bağlıdır. Vakum, buharlı ejektör, sıvı halkalı pompa ve kuru vakum pompaları dahil olmak üzere birçok yolla sağlanabilmektedir.

1.4.3.6 Yardımcı akışkanlar

Ekipmanın çalışmasını kolaylaştırmak veya belirli faaliyetleri gerçekleştirmek için tesislerde çeşitli gazlar kullanılmaktadır. Tesislerde, azot, karbon dioksit veya basınçlı hava gibi gazlar için dağıtım sistemleri bulunabilmektedir. Bu gazlar genellikle asal gazdır ve görece zararsızdır ancak, görevlerini yerine getirirken ürün veya atıklarla kontamine olabilmekte ve arıtılmaları

gerekebilmektedir.

Hava, karbon dioksit ve azot, toksik veya tutuşabilir ortam içeren kap ve ekipmanların temizlenmesinde önemli kullanımlara sahip olabilmektedir. Genelde bir tesisin ekipmanı açılmadan önce hava, devreye almadan önce azot veya karbon dioksit ile temizlenmektedir.

Ayrıca, basınçlı hava temizlik, tesis kontrolünde kullanılan pnömatik denetleyicilerin devreye alınması ve aletlerin çalıştırılması için kullanılabilir.

LVIC-S kompleksleri ve tesisleri genelde farklı niteliklerde su (örneğin, içme suyu, kazan beslemesi için minerali giderilmiş su, proses katma suyu, yangın suyu) için çeşitli retikülasyon sistemlerine sahiptir.

Ayrıca, aşağıdakilerle ilgili MET-REF'lere bakınız:

- Büyük Yakma Tesisleri (LCP),
- Endüstriyel Soğutma Sistemleri (CV),
- Depolamadan Kaynaklanan Emisyonlar (ESB) ve
- Kimya Sektöründeki Ortak Atıksu ve Atık Gaz İşlem/Yönetim Sistemleri (CWW).

1.5 LVIC-S Sanayisi için Mevcut En İyi Teknikler

2. - 7. Bölüm'de, uygulanan prosesler, mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri, MET'in belirlenmesinde dikkate alınacak teknikler ve son olarak, LVIC-S prosesleri için geçerli Mevcut En İyi Teknikler ile ilgili veri ve bilgiler sunulmaktadır.

LVIC-S prosesleri 2. - 7. Bölüm'de temel ürün ve seçili örnek ürün seviyesinde kapsamlı bir şekilde değerlendirildikten sonra, 8.10 no'lu maddede çevre yönetimi için Mevcut En İyi Teknikler listelenmektedir.

LVIC-S sanayisinde teknoloji kullanımı, tesis tasarımı, bakım, işletim, çevre koruma ve devre dışı bırakma ile ilgili iyi çevre uygulamalarının listesi, Ek 3'te (bakınız 11.3 no'lu madde) bulunabilir.

Her durumda, belirli LVIC-S prosesleri ile ilişkili MET'e öncelik verilmelidir. Genel bölümler veya diğer MET-REF'lerde yer alan MET, bu dokümanda yer alan, prosesle ilgili MET'i geçersiz kılamaz.

2 SODA KÜLÜ

2.1 Genel bilgiler

2.1.1 Giriş

Soda külü, cam, deterjan ve kimya sanayileri için temel hammaddeyi oluşturmaktadır ve bu niteliğiyle Avrupa ve küresel imalat çerçevesinde stratejik önemdedir [8, CEFIC, 2004]. Ayrıca bakınız Şekil 1.15 ve Şekil 1.16.

On yıllardır, soda külüne olan talep yılda ortalama %2 oranında artmaktadır [13, EIPPCB, 2000]. Soda külü (kalsine soda) iki sınıfta üretilmektedir: hafif soda külü ve yoğun soda külü. Yoğun soda külü, cam sanayisinde kullanım ve uzun mesafelerde ekonomik taşıma için tercih edilen çeşidi olmaktadır [13, EIPPCB, 2000].

Soda külü, oldukça rekabetçi dünya pazarlarında imalat artı teslimat maliyetini yansıtan bir fiyatta serbestçe bulunabilen bir emtia ürünüdür. Dünya genelinde yılda yaklaşık 40 milyon tonluk çok büyük imalat ölçeği, hammaddelerin yerel olarak bulunabilirliği, enerji fiyatı ve üretiminin çevresel etkisi, dünya genelinde soda sanayisindeki gelişmelerin ana etkenlerini oluşturmaktadır.

1940'lerden bu yana, soda külü gittikçe artarak, 1960'ta %15 olan tronadan üretilen soda külü oranının sürekli artarak 1986'da %100'e ulaştığı ABD başta olmak üzere tronadan elde edilmiştir. Günümüzde, dünya soda külü kapasitesinin %30 kadarı trona ve diğer sodyum bazlı minerallere dayanmaktadır ve bunun yaklaşık yılda 12 milyon tonu Kuzey Amerika'dadır [13, EIPPCB, 2000], [33, CEFIC-ESAPA, 2004].

1920'lerden bu yana, sodyum karbonat veya bikarbonat içeren birçok mineral yatağı keşfedilmiştir. ABD Wyoming'de bulunan Green Nehri Havzası'ndaki en büyük trona yatağının potansiyel olarak 47000 milyon ton kadar, bir başka ifadeyle on yıllarca mevcut ABD soda külü talebini karşılayacak soda külü üretebileceği tahmin edilmektedir [105, Mineral Information Institute, 2004]. Bununla beraber, cevher saflığı ve bu yatakların yeri ayrıca, bu minerallerle ilgili madencilik koşulları, etkin sayıda tesisin işletmeye alınmasını sınırlamıştır [33, CEFIC-ESAPA, 2004].

Avrupa'da trona yatakları bulunmadığından, Avrupa'da soda külü imalatı neredeyse tamamen, gereken saflıkta yerel olarak elde edilebilen doğal tuzlu su ve kireçtaşı hammaddeleri kullanılarak Solvay prosesine (amonyak soda prosesi olarak adlandırılan prosesi) göre gerçekleştirilmektedir.

Amonyak soda prosesi olarak da adlandırılan Solvay prosesi 19. yüzyılda geliştirilmiştir ve Avrupa'nın ilk soda külü tesisleri o tarihte devreye alınmıştır. Tesisler, teknoloji yükseltmelerini uygulamak için birçok kez modernizasyondan geçirilmiş ve genişletilmiş ve pazar talebini karşılamak için tesislerin kapasiteleri kademeli olarak artırılmıştır [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [76, Union of Inorganic Industry, 1977].

Neredeyse tüm Avrupa soda külü üretimi genelde, tesis kapasitesi 160 - 1200 kt/yıl arasında değişen büyük, yüksek derecede entegre üretim üniteleri tarafından Solvay prosesi kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Ekipmanın yüksek sermaye maliyeti, yeni soda külü tesislerinin yapımını engellemektedir. Eski tesisler, artan talep ve teknolojik ilerlemeye adım uydurmak için modernize edilmeye ve iyileştirilmeye devam etmektedir [33, CEFIC-ESAPA, 2004].

Mevcut Avrupa soda külü kapasitesi yılda 15 milyon tonun üzerinde olup, bunun yaklaşık yılda 7,7 milyon tonu AB-25'tedir [33, CEFIC-ESAPA, 2004].

Avrupa'nın dışında, Solvay prosesi Asya'da da hakim prosestir ve bu prosesi, örneğin yerel tuzlu su yataklarının bulunmadığı durumlarda katı tuza dayalı soda külü üretimi veya soda külü ile Asya'da yaygın şekilde gübre malzemesi olarak kullanılan amonyak klorürün eş üretimi gibi bölgesel koşullara uygun hale getirilmiş diğer soda külü imalat prosesleri izlemektedir [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [91, Takuji Miyata, 1983].

Tablo 2.1’de, en yüksek seviyedeki kurulu güçleri, ayırt edici özellikleri, dünya soda külü sanayisindeki gelişmeler üzerindeki belirleyici etkileriyle birlikte üç büyük soda külü üretim bölgesi sunulmaktadır:

Bölge	Kullanılan proses	Yaklaşık soda külü kapasitesi	Ana hammadde	Tahmini enerji gereksinimi
Avrupa	Ana proses Solvay prosesi	15 milyon ton/yıl üzeri (AB-25’te yaklaşık 8 milyon ton/yıl)	Tuzlu su ve kireçtaşı	9,7 – 13,6 GJ/t (*)
Kuzey Amerika	Sodyum mineralleri prosesi	Yaklaşık 12 milyon ton/yıl	Trona ve nahcolite	6,1 – 7,7 GJ/t (**)
Asya	Ana proses Solvay prosesi, Yeni Asahi prosesi (NA tek üretim ve eş üretim proses yolları) dahil diğer proseslerle birlikte	Yaklaşık 14 milyon ton/yıl, bunun 10 milyon ton/yıl’ı Solvay prosesi, 4 milyon ton/yıl’ı diğer proseslere dayalı	Tuzlu su ve kireçtaşı Katı tuz ve kireçtaşı	Solvay prosesi 12,6 GJ/t (**) Yeni Asahi prosesi: NA tek üretim proses yolu 8,9 GJ/t (**)(***)
(*) Uç değerler kireç fırınları + soda külü toplamı, [33, CEFIC-ESAPA, 2004]’teki gibi. (**) [91, Takuji Miyata, 1983]’e göre. (***) Tuzlu sudan katı tuz elde etmek için gereken enerji gereksinimlerini içermez (0,9 GJ/t).				

Tablo 2.1 Ana soda külü üretim bölgeleri karşılaştırması (yaklaşık veriler) [33, CEFIC-ESAPA, 2004] ve [91, Takuji Miyata, 1983]’e göre

Avrupa’da Solvay prosesi ile soda külü üretimi 140 yılı aşkın süredir gelişmektedir. Avrupa soda külü sanayisinin yatırım planlaması, proses tasarımı, tesis yapımı, devreye alma, işletim, optimizasyon, kapama ve devre dışı bırakma konularında edindiği uzun süreli deneyim, tesis hizmet ömrünü oluşturan bu aşamaların entegre faaliyet sistemine dönüşerek, ağırlık işletim güvenilirliği, hammadde ve enerji kullanım verimliliği ve soda külü sanayisinin çevre üzerindeki etkisinin azaltılmasına verilmek üzere soda külü imalat maliyetinin en aza indirilmesine olanak tanımıştır [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [53, EIPPCB, 2004], [41, Solvay S.A., 2003], [79, BIPROKWA, 1985-1995], [39, S. Leszczynski ve ark., 1978].

Solvay prosesi ile soda külü üretiminde, endüstriyel uygulamada elde edilebilir ve kanıtlanmış yüksek işletim faktörü, soda külü tesislerinin göze çarpan, ayırt edici bir özelliğidir. Bu, Avrupa soda külü üreticilerinin soda külü tesisleri geliştirme, tasarım, bu tesislere yatırım yapma konusundaki en iyi uzun vadeli entegre stratejisi ile soda külü sanayisinin tesis işletimi, ekipman temizliği ve hem teknolojik üniteler hem ilgili enerji temin ünitesinin bakım döngülerinin planlanmasındaki birçok yıla uzanan deneyimini ortaya koymaktadır [53, EIPPCB, 2004].

Bu stratejinin işlerlik kazanmasında en kritik konulardan birini, soda külü tesisinin, tesis sahasındaki ilgili kazan/elektrik santrali ve aynı zamanda, hem soda külü tesisi hem ilgili elektrik santralinde ölçek ekonomisinden yararlanma hedefi ile yüksek derecede entegrasyonun sağlanması oluşturmaktadır [53, EIPPCB, 2004].

Büyük bir üretim miktarı söz konusu olduğundan tesisler, kireçtaşı ve sodyum klorür tuzlu suyu gibi temel hammaddelere büyük miktarlarda ihtiyaç duymaktadır. Ayrıca, büyük miktarlarda enerji, soğutma suyu ve amonyak dahil muhtelif ikincil hammaddelere ihtiyaç duyulmaktadır. Modern, büyük kapasiteli bir soda külü tesisi, büyük miktarlarda sıvı ve gaz akışı, yüksek derecede entegrasyon, tesis üniteleri arasında birbirine bağımlılık ve geri dönüşüm ile nitelendirilmektedir [33, CEFIC- ESAPA, 2004], [53, EIPPCB, 2004].

Seçili hammaddelerin niteliği ve üretim tesislerinin coğrafi konumunun, atıkların bileşim, miktar ve arıtımı üzerinde büyük etkisi olmaktadır.

Kireçtaşı kalsinasyonu, amonyaklı tuzlu suyun karbonasyonu ve çoğunlukla, prosesin damıtma aşamasından çıkan atık sularla ilgili atmosferik ve sulu emisyonlar, amonyak soda prosesinin temel çevresel etkilerini oluşturmaktadır [33, CEFIC- ESAPA, 2004], [41, Solvay S.A., 2003], [39, S. Leszczynski ve ark, 1978].

Solvay prosesinin sınırlı malzeme verimliliği, genel reaksiyon, üretilen soda külü ve kalsiyum klorür ile tanımlanmaktadır. Dünyada sınırlı bir pazara sahip olduğundan, proste yan ürün olarak üretilen kalsiyum klorürün çoğu bertaraf edilmek durumunda kalmaktadır [95, CEFIC- Brunner Mond, 2004] – bakınız 7.11 no’lu madde.

AB-25 soda külü sanayisinin mevcut 7 milyon ton/yıl’ı aşan üretimi ve damıtmadan çıkan, soda külü tonu başına $\sim 10 \text{ m}^3$ ’lük atıksu miktarı ile, her yıl çok büyük miktarda atıksuyun bertaraf edilmesi gerekmektedir.

AB-25’in bazı bölgelerinde, uzun süreli soda külü işlemleri, artdamıtma şlamının miktarı ve bileşimi (ağır metaller dahil inorganik klorürler, karbonatlar, sülfatlar, alkali, amonyak ve askıda katı maddeler) nedeniyle, doğru bir şekilde yönetilmemesi (yönetim teknikleri ile ilgili bilgiler için bakınız 2.4.7 no’lu madde) halinde artdamıtma atığının bertarafı önemli bir çevre sorununa dönüşebilmektedir.

Artdamıtma şlamı tam dispersiyon için doğrudan su ortamına verildiği gibi (çoğunlukla deniz kıyısında yer alan AB-25 soda külü tesisleri) - havza (çökeltme havuzları) veya separatörlerde sıvı/katı ayırma işlemi yapılarak - çıkan temiz sıvı alıcı su ortamına verilmektedir. Çökeltme havuzlarında biriken ayrılan katılar, havzaların yapımında ve büyütülmesinde kullanılabilir (çoğunlukla denize kıyısı olmayan AB-25 soda külü tesisleri). Yerel asidik toprak özelliklerinin bulunduğu istisnai durumlarda, bu havzalar söz konusu katı maddeler eklenerek iyileştirilebilmekte ve pazar koşullarının izin vermesi halinde, ayrılan katıların ileri arıtmadan sonra kireçli gübre olarak kullanılabilir. Bazı jeolojik koşullarda, ayrılan katılar, katıların bir taşıyıcı tuzlu su kullanarak kontrollü yaş biriktirmesi yoluyla, çözelti madenciliğiyle tuz elde edilmesi sonrası oluşan ocaklara depolanabilir [33, CEFIC- ESAPA, 2004], [53, EIPPCB, 2004], [41, Solvay S.A., 2003], [45, UBA - Germany, 2001].

Normalde, atıksuların yerel düşük debili akarsulara deşarjı, yerel koşulların gerektirmesi halinde, yalnızca askıda katı maddelerin giderilmesi ve muhtemel pH ayarından sonra mümkün olmaktadır. Daha sonra katılar AB-25 soda külü sanayisindeki normal uygulama olarak, çökeltme havuzlarından süzülen klorür çözeltileri sızıntısıyla yeraltı sularının kirlenmesini önlemek için, sıvı atık deşarj yönetimi için öngörülen önlemlerin alınması ve gözetilmesi koşuluyla, çökeltme havuzlarına bertaraf edilmektedir [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [40, CEFIC- ESAPA, 2003], [41, Solvay S.A., 2003], [39, S. Leszczynski ve ark, 1978], [45, UBA - Germany, 2001].

2.1.2 Üretim tipine genel bakış

2.1.2.1 Solvay prosesi

Solvay prosesinde hammadde olarak tuz (NaCl) ve kireçtaşı (CaCO_3) kullanılmaktadır. Yine proste kullanılan amonyağın neredeyse tamamen rejenerasyonu ve yeniden kullanımı gerçekleştirilmektedir. Bu prosesin ana avantajını, neredeyse dünyanın her yerinde bulunabilen, bu nedenle üretim ünitelerinin görece pazara yakın işletilmesine olanak tanıyan görece saf (yerel koşullara bağlı olarak) bulunabilirliği oluşturmaktadır.

Solvay prosesinde, dökme yoğunluğu yaklaşık 500 kg/m^3 olan “hafif soda külü” üretilmektedir. Bu biçimiyle esas olarak deterjan pazarı ve belli kimyasal ara ürünler için kullanılmaktadır. Hafif soda külü ilk önce yeniden kristalleştirme yoluyla sodyum karbonat monohidrat ve nihai olarak, kurutulduktan (susuzlaştırma) sonra “yoğun soda külü”ne dönüştürülmektedir. Yoğun soda külünün dökme yoğunluğu 1000 kg/m^3 civarındadır. Yoğun soda külü esas olarak cam sanayisinde kullanılmaktadır. Ayrıca, yoğun soda külü, sıkıştırma yoluyla üretilmektedir.

Bazı üreticiler, orijinal proseste birçok modifikasyon yapmıştır. Bu modifikasyonların başlıcaları şöyledir:

- Soda tesislerinin, çeltik ekiminde gübre olarak kullanılan amonyum klorürün neredeyse eşit miktarlarda eş üretimini gerçekleştirmesini sağlayan “çift proses”. Dünyada bu prosesi kullanan birçok tesis bulunmaktadır. Bunların çoğu Çin’dedir.
- Amonyak geri kazanımı için kireçsütü yerine kuru kireç kullanılan “Akzo” veya “kuru kireç” prosesi.

2.1.2.2 Trona ve nahcolite bazlı proses

Tüm prosesler, katışkıların (bir başka ifadeyle organikler ve inorganikler) yeraltına veya atık havuzlarına depolandığı cevher işlemine dayanmaktadır.

2.1.2.2.1 Trona

Trona mineralleri yeraltında (ABD Wyoming Green Nehri trona yatağı, Çin İç Moğolistan, Çin Henan) veya kuru göllerde (ABD Kaliforniya Searles Gölü trona tuzlu su yatağı, Kenya Magadi Gölü trona tuzlu su yatağı, Botswana Sua Pan trona tuzlu su yatağı) – ayrıca bakınız [82, UNIDO, 1988] - bulunabilmektedir.

Yeraltı kuru trona işlemesi birkaç adımdan oluşmaktadır:

- “Oda-topuk” yöntemi veya “uzunayak” yöntemi ile mekanik madencilik
- Trona, saf olmayan bir sodyum seskikarbonat mineral ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) olduğundan, ilk önce hala cevherdeki tüm katışkıları içeren bir soda külü üretmek için kalsine edilmek zorundadır.
- Daha sonra, kalsine trona çözülür, çözelti çökeltir ve katışkıları (inorganikler ve organikler) gidermek için filtrelendir.
- Saflaştırılan çözelti, sodyum karbonat monohidrat kristallerinin çöktürüldüğü evaporatörlere gönderilir.
- Monohidrat şlamı, kurutma ve yoğun soda külüne dönüştürme öncesinde santrifüjlerde deriştirilir.

Trona gölleri yatakları ve çözelti madenciliğiyle trona elde edilen yataklar aşağıdaki şekilde işlenir:

- Tronanın kuyularda çözülmesi
- Sodyum bikarbonatın çöktürülmesi için çözeltinin karbonasyonu
- Şlamin filtrasyonu
- Hafif soda külü elde etmek için bikarbonatın kalsinasyonu, karbon dioksitin karbonasyonda yeniden işleme sokulması
- Monohidrat yöntemiyle hafif soda külünün yoğun soda külüne dönüştürülmesi
- Yakıcı atık gazının zenginleştirilmesiyle üretilen karbon dioksit yapısı

2.1.2.2.2 Nahcolite

ABD Colorado Piceance Deresi’nde bir nahcolite yatağı bulunmuş ve 2000 yılının sonunda bir endüstriyel soda külü tesisi işletmeye alınmıştır. Bu nedenle, bu prosesle ilgili uygulama deneyimi fazla değildir.

Nahcolite aşağıdaki şekilde işlenmektedir:

- Çözelti madenciliğiyle (kuyular, yerüstü tesislerinden dönen sıcak ana çözeltinin enjeksiyonu yoluyla)
- Nahcolite, saf olmayan bir sodyum bikarbonat minerali (NaHCO_3) olduğundan, işlenmek zorundadır.
- Sıcak çözelti, ısıtma yoluyla dekarbonize edilir.
- Çözelti çökeltme ve filtrasyona gönderilir.
- Daha sonra, saflaştırılan çözelti, sodyum monohidratın çöktürüldüğü evaporatörlere gönderilir.
- Şlam, santrifüj yoluyla deriştirilir ve monohidrat kristalleri, kurutma yoluyla soda külüne dönüştürülür.
- Ana çözelti, çözelti madenciliğine geri gönderilir.

2.1.2.3 Nefelin siyenit prosesi

Rusya'da işletilen, esas olarak Sibiry'a'da bulunan, karışık mineraller kullanan ve alumina, çimento ve soda külünün eş üretimini sağlayan bir proses bulunmaktadır.

2.1.2.4 Kostik soda karbonasyonu

Az miktarda soda külü, kostik soda karbonasyonu ile üretilmektedir. Bu, yukarıda tanımlananlara benzer yollarla işlenen bir soda çözeltisi ortaya çıkarmaktadır. Alternatif olarak, kostik sodanın diyafram hücrelerinden elde edildiği durumlarda, konvansiyonel Solvay amonyak soda prosesi ile beraber veya tuzlu su saflaştırma sürecinde kullanılabilen yüksek artık sodyum klorür seviyeleri içermektedir.

2.1.2.5 Kaprolak üretiminin yan ürünü olarak soda külü

Soda külü, kaprolak üretiminin yan ürünü olarak da üretilmektedir. Bu proses yalnızca, Avrupa'da bulunan bir tesise (Almanya Ludwigshafen'de bulunan BASF şirketi – bakınız Tablo 2.3) özgüdür.

Özel bir tesiste, farklı proseslerden gelen organik sodyum tuzları ve karboksilik asitleri çözeltileri ile yüklü kaprolak sentezi atıkları, kısmen erimiş kısmen de kül halinde elde edilen sodaya, daha sonra, çözme, kristalleştirme ve kalsinasyon yoluyla nihai olarak pazara sürülebilir soda külüne dönüştürülmektedir [45, UBA - Germany, 2001].

2.1.3 Sanayi sektörlerindeki kullanımlar

Soda külü, sanayinin birçok dalında kullanılan bir emtia kimyasalıdır (bakınız Şekil 1.15). Bu sanayi kollarının başlıcaları aşağıda verilmektedir.

Cam sanayisi

Soda külü, düz cam ve konteyner camı imalatında kullanılmaktadır. Ağ bozucu veya eritken görevi görerek, düşük erime sıcaklıklı kum elde edilmesine olanak tanımakta, böylece enerji tüketimini azaltmaktadır.

Deterjan sanayisi

Soda külü, çok sayıda hazır ev ürününde kullanılmaktadır: sabunlar, ovma tozları, soda külünün esas olarak yapıcı veya su yumuşatıcı görevi gördüğü değişen oranlarda sodyum karbonat içeren çözüldürme ve yıkama tozları.

Çelik sanayisi

Soda külü, eritken, kükürt giderici, fosfor giderici ve nitrür giderici olarak kullanılmaktadır.

Demirdışı metalürji sanayisi

Soda külü aşağıdaki amaçlarla kullanılmaktadır: uranyum cevherleri işlemi, krom cevheri yükseltgen kalsinasyonu, hurda pillerden kurşun geri dönüşümü ayrıca, çinko ve alüminyum geri dönüşümü.

Kimya sanayisi

Soda külü, birçok uygulaması bulunan inorganik ve organik bileşiklerin üretimi için çok sayıda kimyasal reaksiyonda kullanılmaktadır. Ana bileşikler aşağıda listelenmektedir.

Diğerleri arasında aşağıdakilerde kullanılan rafine sodyum bikarbonat:

- Hayvan yemleri
- Kağıt boyutlandırması için kağıt sanayisi
- Plastik köpükler
- Su arıtma
- Deri işleme
- Baca gazı arıtma, özellikle yakma tesislerinde
- Deterjan ve temizlik ürünleri
- Akışkanlığı artırmak için sondaj çamuru
- Yangın söndürücü tozu
- İnsan tüketimi için gıda ürünleri ve evsel kullanımlar: sodyum bikarbonat, köpüren içecekler, diş macunu, vb.
- Farmasötik uygulamalar: köpüren tabletler, hemodiyaliz

Sodyum seskikarbonat, banyo tuzları ve su yumuşatıcı olarak kullanılır.

Kimyasal olarak saf sodyum karbonat, farmasötik sanayisi, kozmetik, gıda sanayisi ve ince kimyasallarda kullanılır.

Sodyum perkarbonat, çeşitli kumaşlar için ağartıcı ve evsel deterjan tozları bileşeni olarak ve kozmetiklerde kullanılır.

Diğer inorganik kimyasallar, örneğin: sodyum fosfatlar, sodyum silikatlar, sodyum sülfidler, sodyum bikromat. Bunlardan bazıları LVIC-S sanayisine aittir ve birçok uygulamaya sahiptir (bakınız 7. Bölüm).

Diğer uygulamalar

Yukarıda belirtilen sanayi sektörlerindeki kullanımlar dışında, soda külü ayrıca şu alanlarda kendine bir yer bulmaktadır: çeşitli sentetik gübrelerin üretimi, yapay sodyum bentonit veya aktif bentonit üretimi, organik ve inorganik renklendirme sanayisi, emaye sanayisi, petrol sanayisi, yağlar, tutkal ve jelatin sanayisi, vb.

2.1.4 Dünya ve Avrupa'daki üretim kapasitesi

2.1.4.1 Dünya

Mevcut dünya soda külü kurulu gücü yaklaşık 42 milyon t/yıl olarak tahmin edilmektedir. Prosesler ile coğrafi bölgeler arasındaki ayırım, Tablo 2.2'de sunulmaktadır.

Üretim kapasitesi, milyon t/yıl	AB-25	Diğer Avrupa ülkeleri*	Kuzey Amerika	Latin Amerika	Asya	Afrika	Okyanusya	Toplam
Solvay prosesi	7,7	6,6		0,5	9,7	0,1	0,4	25
Sodyum mineralleri prosesi			11,6		0,5	0,6		12,7
Diğerleri	0,1	0,8			3,7			4,6
Toplam	7,8	7,4	11,6	0,5	13,9	0,7	0,4	42,3
Diğer Avrupa ülkeleri – Rusya, Ukrayna, Türkiye, Romanya, Bulgaristan ve Bosna-Hersek soda külü kapasitesi								

Tablo 2.2 Dünya soda külü imalat kapasitesi (referans yıl: 2002) [33, CEFIC-ESAPA, 2004]

2.1.4.2 Avrupa Birliği

Avrupa Birliği'nde (AB-25) Solvay prosesini uygulayan yalnızca beş üretici bulunmaktadır: Üretici A, Üretici C, Üretici D, Üretici E ve Üretici F, toplam kapasite 7725 kt/yıl. Üretici K, 65 kt/yıl birleşik kapasiteli sodyum karbonat eş üretimi gerçekleştiren iki tesise sahiptir.

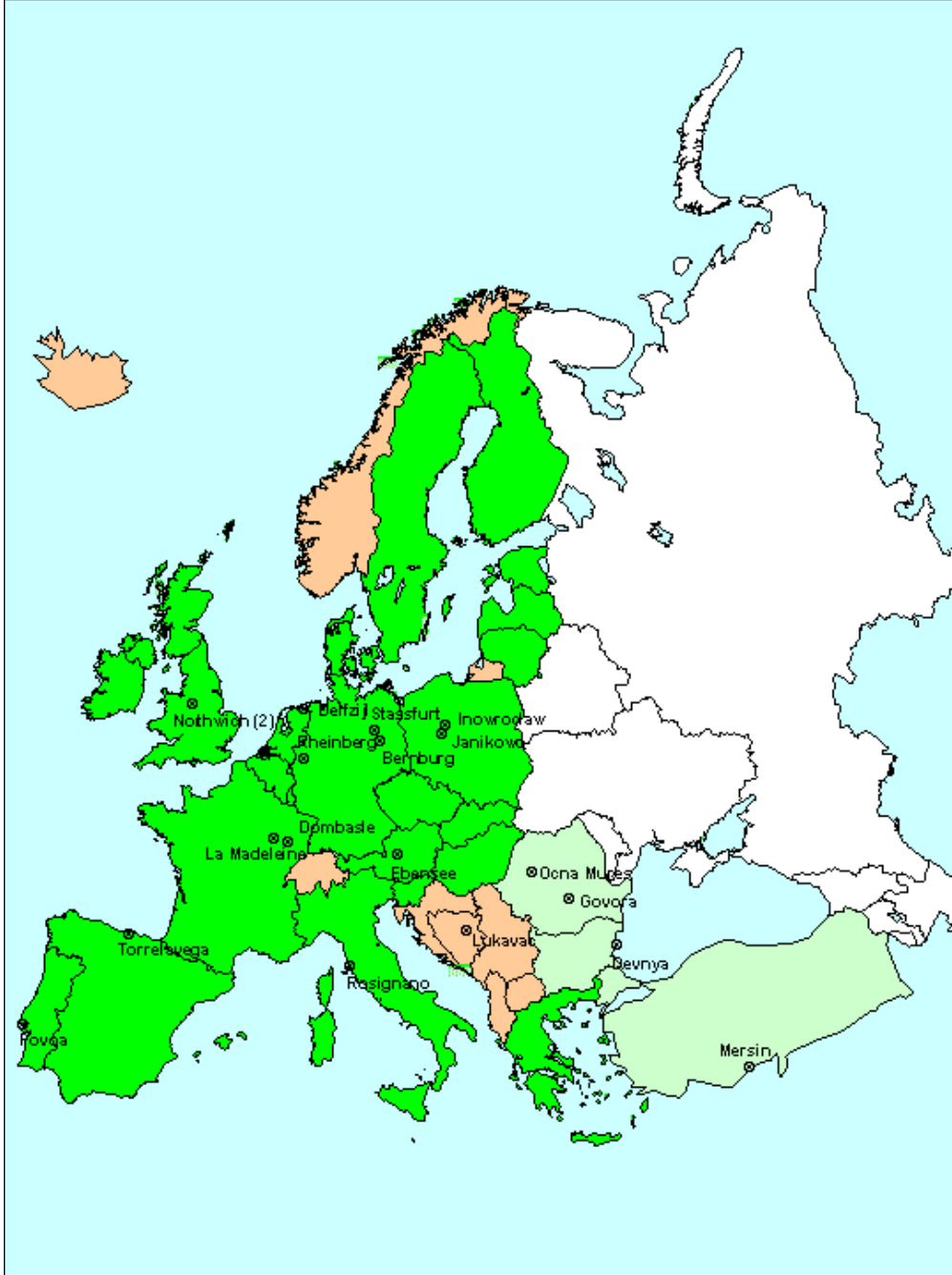
Üretici A, Fransa, Almanya, İtalya, İspanya, Portekiz ve Avusturya olmak üzere altı ülkede toplam kapasitesi 4200 kt/yıl olan yedi tesise sahiptir. Üretici C, Birleşik Krallık ve Hollanda olmak üzere iki ülkede toplam kapasitesi 1375 kt/yıl olan üç tesise sahiptir. Üretici D, Fransa'da 600 kt/yıl kapasiteli bir tesise sahiptir. Üretici E, Almanya da 450 kt/yıl kapasiteli bir tesise sahiptir. Üretici F, Polonya'da birleşik kapasitesi 1100 kt/yıl olan iki tesis işletmektedir.

Avrupa soda külü kapasitesi ve üreticileri (referans yıl 2002), Tablo 2.3'te verilmektedir.

Üretici	Ülke - yer	Kapasite (kt/yıl)	Tesis devreye alma tarihi(*)
Üretici A	Fransa Dombasle	700	1874
	Almanya Rheinberg	600	1903
	Almanya Bernburg	540	1883
	İspanya Torrelavega	950	1908
	İtalya Rosignano	1020	1917
	Portekiz Pova	230	1934
	Avusturya Ebensee	160	1885
Üretici B	Bulgaristan Devnya	1200	1954
Üretici C	Birleşik Krallık Northwich (Winnington/Lostock)	1000	1873
	Hollanda Delfzijl	375	1958
Üretici D	Fransa La Madeleine	600	1884
Üretici E	Almanya Stassfurt	450	1886
Üretici F	Polonya Janikowo	550	1957
	Polonya Inowroclaw	550	1879
Üretici G	Türkiye Mersin	800	1975
Üretici H	Romanya Govora	400	1960
Üretici I	Romanya Ocna Mures	310	1894
Üretici J	Bosna-Hersek	260	1893
Üretici K	Almanya Ludwigshafen	65	-
Toplam	AB-25 + 4 Ülke	10760	1873 – 1975
(*) Bu tesislerin tamamı teknoloji yükseltmesini uygulamak için birçok kez iyileştirmeden geçirilmiş ve pazar talebini karşılamak için tesis kapasiteleri artırılmıştır.			
1. not: AB-25 soda külü kapasitesi 7790 kt/yıl.			
2. not: Toplam AB-25 + (Bulgaristan, Romanya, Türkiye ve Bosna-Hersek) soda külü kapasitesi, 10760 kt/yıl olarak tahmin edilmektedir.			
3. not: Tablo 2.2'ye göre, Tablo 2.3'te Rusya ve Ukrayna'nın soda külü kapasitesi verilmemektedir.			
4. not: Ludwigshafen'deki soda külü tesisi, kaprolak üretimi ile ilgili özel prosese dayalıdır.			

Tablo 2.3 Avrupa soda külü kapasitesi ve üreticileri (referans yıl: 2002), [33, CEFIC-ESAPA, 2004]

Avrupa Birliği'ndeki (AB-25) üretim tesisleri, Şekil 2.1 'de (referans yıl 2002) verilen bir haritada gösterilmektedir. Tablo 2.3'te sunulan verilerle uyumlu olarak, Şekil 2.1'de sunulan haritada aynı zamanda AB-25 dışındaki dört ülkedeki beş soda külü tesisinin yerleri (Bulgaristan 1, Romanya 2, Türkiye 1, Bosna-Hersek 1) gösterilmektedir.



Şekil 2.1 AB-25 ve dışındaki soda külü tesislerinin dağılımı (Solvay prosesi, 2002) [33, CEFIC-ESAPA, 2004]

2.1.5 Sosyo-ekonomik boyutlar

2.1.5.1 Sosyal bütünleşme - istihdam

Avrupa üreticileri (AB-25) tarafından doğrudan istihdam edilen kişi sayısı, 8500 kişi (veya yılda istihdam edilen kişi başına yaklaşık 900 t) olarak tahmin edilmektedir. Bu rakamlar, işletim sınırına bağlıdır ve tesisten tesise değişmektedir. Ayrıca, tesislerde torbalama, yükleme, taşıma, mühendislik, yapım ve bakım gibi faaliyetlerde çalışan belli sayıda alt yüklenici bulunmaktadır. Bu faaliyetler için ihtiyaç duyulan kişi sayısı 14000 olarak tahmin edilmekte, dolayısıyla AB’de soda külü ve türevlerinin üretiminde doğrudan ve dolaylı olarak yaklaşık 22500 kişi istihdam edilmektedir.

2.1.5.2 AB soda külü sanayisinde sermaye yoğunluğu

AB’de yeni bir soda külü tesisi kurmak için gereken tahmin yatırıma dönüştürülmüş sermaye çok yüksektir: yıllık kapasitenin yaklaşık 600 avro/ton’u (buhar ve elektrik santrali maliyeti hariç). AB’deki mevcut ekonomik durum, yeni tesis yapımını gerekli kılmamakta ve uzun yıllardır üreticiler kademeli olarak mevcut tesisleri yenilemekte ve modernize etmektedir (bakınız 1.1.4.3 ve 2.1.1 no’lu madde).

2.1.5.3 Genel ekonomik durum

1980’lerin sonlarından bu yana, sınırların kademeli olarak açılması, ticaret bariyerlerinin ve taşıma maliyetlerinin azalması, soda külü sektöründe oldukça rekabetçi koşullar yaratmıştır. Bugün, soda külü pazarı, küresel ve hakim bir emtia pazarı olarak düşünülebilir.

Avrupa Birliği soda külü sanayisi, bu değişikliklerden ciddi bir şekilde zarar görmüştür. Son on yılda, Almanya’da üç, Fransa’da bir, Belçika’da bir ve Avusturya’da bir (2005’te kapanmıştır) olmak üzere altı tesis kapanmıştır.

AB soda külü sanayisi, ucuz Doğu Avrupa ve ABD soda külü ithalatına karşı direnmek amacıyla daha rekabetçi olmak için sürekli çaba harcamıştır. Bu bölgelerdeki soda külü sanayisi yıllardır ve birçok örnekte hala, hem doğal gaz hem elektrik için düşük enerji maliyetleriyle desteklenmektedir.

Üstelik ABD’de tronaдан üretilen soda külünün bir tonu, Solvay prosesine dayalı bir ton soda külü üretiminden daha az enerjiye ihtiyaç duymaktadır [91, Takuji Miyata, 1983], [82, UNIDO, 1988]. Bununla beraber, bu maliyet avantajı, ABD’den Avrupa’ya ihraç edilen soda külünün taşıma maliyetinin daha yüksek olmasıyla zayıflamaktadır.

Ayrıca, AB’deki toplam işgücü maliyetleri genelde ABD ve Doğru Avrupa’dakinden önemli ölçüde yüksektir [9, CEFIC, 2004].

2.1.5.4 Çevre vergileri ve harçları

Soda külü sektörü, işgal edilen yüzey, su tüketimi veya enerji girdi/çıktıları ve emisyon üzerinden alındığında özellikle çevre vergileri ve harçlarına hassas olmaktadır. Bazı AB ülkelerinde, yerel vergiler, enerji, madencilik, konut, eğitim ve emlak (bunların yalnızca bir bölümü tamamen çevreye atfedilebilirdir) dahil toplam vergi ve harç tutarı, 6,4 avro / ton soda külüne kadar çıkmaktadır.

2.1.5.5 İmalat ve işletme maliyeti

Üretim maliyetleri ile ilgili kesin rakamlar gizlidir. Danışmanlar tarafından sağlanan yaklaşık miktarlar Tablo 2.4'te sunulmaktadır.

Madde	Maliyet (avro/ton soda külü)
Hammadde	25
Enerji	40
İşçilik	35
Bakım	20
Toplam (nakit giderler)	120

Tablo 2.4 Soda külü imalat maliyetleri
[33, CEFIC-ESAPA, 2004]

İşletme maliyetleri, tesisin yeri, hammadde mülkiyeti, enerji kaynakları, vb. dahil çok sayıda faktöre bağlı olarak değişiklik göstereceği için bu verilerin dikkatli bir şekilde dikkate alınmasına ihtiyaç vardır.

2.2 Uygulanan proses ve teknikler

2.2.1 Solvay prosesi

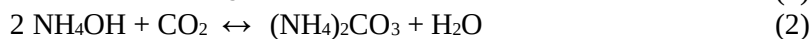
2.2.1.1 Ana kimyasal reaksiyonlar

Soda külü üretimine ilişkin Solvay prosesi, sodyum klorür ve kalsiyum karbonat olmak üzere iki ana bileşeni içeren teorik genel denklemle özetlenebilmektedir.

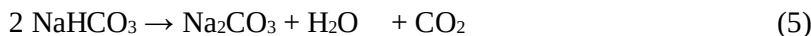


Uygulamada bu doğrudan yol mümkün olmamaktadır ve son ürün, soda külünü elde etmek için diğer maddeler ve birçok farklı proses adımının sürece katılmasını gerektirmektedir.

İlk reaksiyon, tuz çözeltisinde (tuzlu su) oluşur. Öncelikle, amonyak absorbe edilir (1), daha sonra, amonyaklı tuzlu su, amonyum karbonat (2) ve bunu takip eden amonyum bikarbonat (3) olmak üzere ardışık ara bileşikler oluşturmak üzere karbon dioksit ile reaksiyona girer. Karbon dioksit enjeksiyonuna devam ederek ve çözelti soğutulur, sodyum bikarbonat çöktürülür ve amonyum klorür meydana gelir (4). Prosesin farklı adımlarıyla ilgili kimyasal reaksiyonları aşağıda verilmektedir:

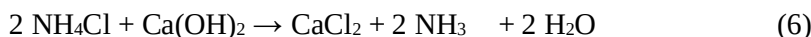


Sodyum bikarbonat kristalleri, filtrasyon yoluyla ana çözeltiden ayrılır, daha sonra sodyum bikarbonat termal olarak sodyum karbonat, su ve karbon dioksit ayrıştırılır (5).



CO_2 , karbonasyon adımıyla geri kazanılır (bakınız yukarıda 2. ve 3. denklem). CO_2 geri kazanım döngüsü aşağıda Şekil 2.2’de gösterilmektedir.

Ana çözelti, amonyak geri kazanımı için işlenir. Amonyum klorür filtrat (4) alkali, genellikle kireçsütü (6) ile reaksiyona girer, bunu serbest gaz amonyak geri kazanımı için buhar sıyırma izler:



NH_3 , absorpsiyon adımıyla yeniden işleme sokulur (yukarıda 1. denklem). Amonyak geri kazanım döngüsü aşağıda Şekil 2.2’de gösterilmektedir.

Karbon dioksit ve kalsiyum hidroksit, kalsiyum oksit hidrasyonunun (8) izlediği kireçtaşı kalsinasyonundan (7) kaynaklanır.



Tuzlu su (NaCl), kalsiyum ve magnezyumdan oluşan katışkıları gidermek için prosese girdi olarak sağlanmadan önce işlenmelidir. Söz konusu katışkıların giderilmemesi halinde, bunlar çözünmez tuzlar üretecek şekilde alkali ve karbon dioksit ile reaksiyona girerek, ekipmanın kireçlenmesine katkıda bulunur. Tuzlu su saflaştırma reaksiyonları aşağıdaki denklemlerde açıklanmaktadır:



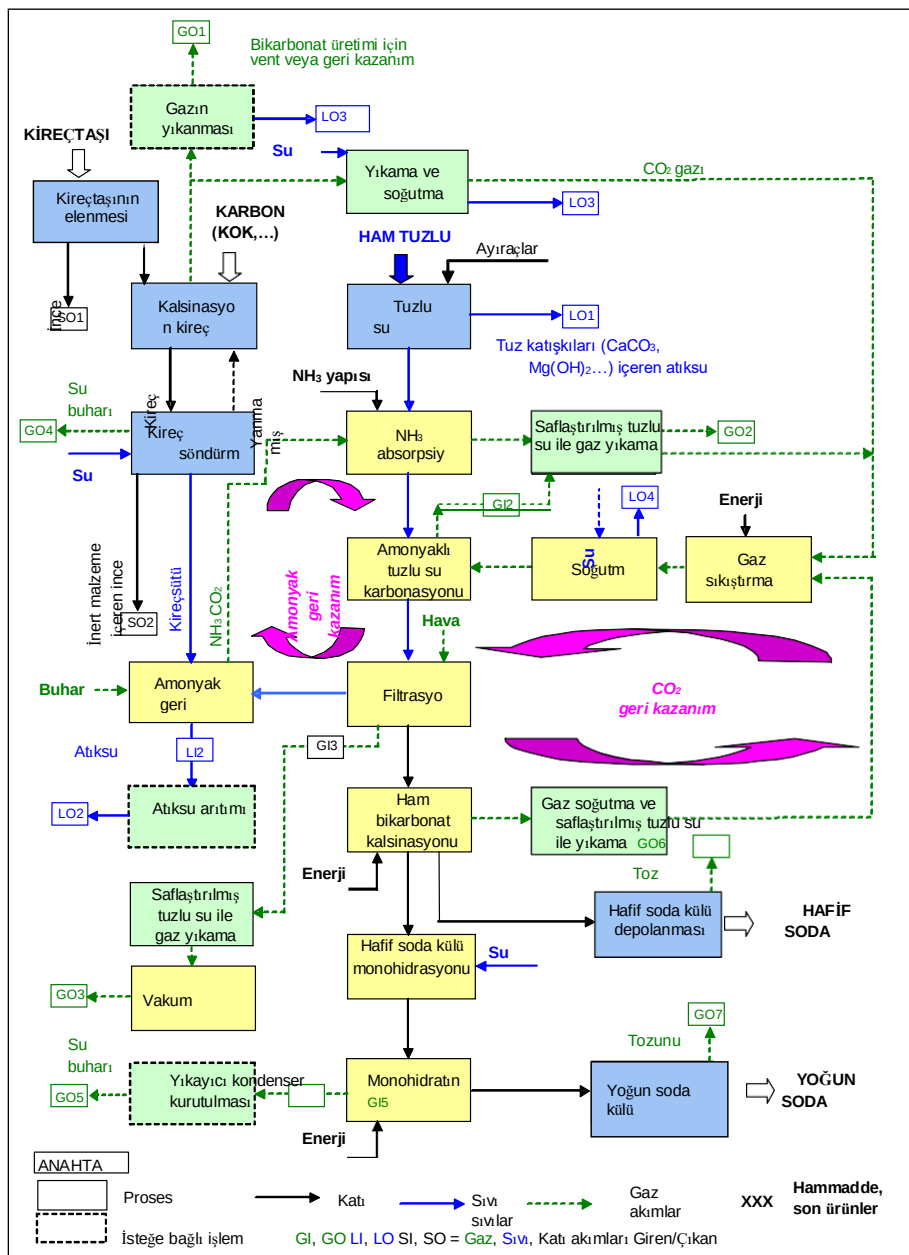
Oluşan sodyum karbonat (5. denklem), dökme yoğunluğu yaklaşık 0,5 t/m³ olduğu için hafif soda külü olarak adlandırılır.

Sonraki, yoğunlaştırma olarak adlandırılan bir işlem bu değerin dehidrasyonun (12. denklem) izlediği sodyum monohidrata kristalleşme (11. denklem) veya zaman zaman hafif soda külünün sıkıştırılması yoluyla yaklaşık iki katına çıkmasını sağlar. Son ürün, yoğun sodadır.



2.2.1.2 Proses adımları

Solvay prosesi, aşağıda belirtilenler gibi birçok kaynakta tanımlanmıştır: [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [13, EIPPCB, 2000], [41, Solvay S.A., 2003], [39, S. Leszczynski ve ark, 1978]. 2.2.1.1 no'lu maddede tanımlanan kimyasal reaksiyonlar, Şekil 2.2'de gösterildiği üzere endüstriyel olarak farklı proses adımlarında (tesis alanları) gerçekleştirilir.



Şekil 2.2 Solvay prosesi ile soda külü imalatı proses akış şeması [33, CEFIC-ESAPA, 2004]

Ana proses işlemlerinin gerçekleştiği genel tesis alanı adları, Tablo 2.5'te verilmektedir.

Alan	İşlem
Tuzlu su saflaştırması	Tuzlu su hazırlama (9) (10) (*)
Kireç fırınları ve söndürücü (çözücü)	Kireçtaşı kalsinasyonu ve kireçsütü üretimi (7) (8)
Absorpsiyon	Amonyak absorpsiyonu (1)
Kolonlar (Karbonasyon kuleleri)	NaHCO ₃ çöktürmesi (2) (3) (4)
Filtrasyon	NaHCO ₃ kristallerinin ana çözeltiden ayrılması
Kalsinasyon	NaHCO ₃ 'ün Na ₂ CO ₃ 'e ayrıştırılması (5)
Damıtma	Amonyak geri kazanımı (6)
Yoğunlaştırma	Yoğun soda külü üretimi (11) (12)

(*) Ayıraç içinde verilen rakamlar, 2.2.1.1 no'lu maddede verilen denklemleri ifade etmektedir.

Tablo 2.5 Solvay prosesine dayalı soda külü tesisi tesis alanları/işlemleri [33, CEFIC-ESAPA, 2004]

2.2.1.2.1 Tuzlu su saflaştırması

Kalsiyum ve magnezyum gibi katışkılar, tuzlu sudan giderilmek zorundadır. Bu işlem, tuzlu su saflaştırması alanında gerçekleştirilir. Magnezyum iyonları, Mg²⁺, bir alkali ayıraç eklenerek çözünmez magnezyum hidroksit Mg(OH)₂ olarak çöktürülür. En yaygın kullanılan ayıraç, kireçsütüdür zira amonyak geri kazanımı için hali hazırda büyük miktarlarda üretilmiştir. Bir diğer olasılık ise, sodyum hidroksit (NaOH) kullanmaktır. Kalsiyum iyonları Ca²⁺, sodyum karbonatla reaksiyon yoluyla çözünmez kalsiyum karbonat CaCO₃ olarak çöktürülür. Kullanılan saflaştırma prosesine ve sülfat ve magnezyum içeriklerine bağlı olarak, belli miktarda kalsiyum, alçı (CaSO₄ · 2H₂O) olarak çöktürülebilmektedir.

4 2

Bu iki ayırıcın eklenmesi, yeterli saflaştırma için gereken ayıraçların fazlasına ulaşacak şekilde düzenlenir. Askıda CaCO₃ ve Mg(OH)₂ içeren asıltının yeterli reaksiyon süresi, iki bileşenin doğru kristalleşmesini sağlar. Daha sonra, saflaştırılan tuzlu sudan Mg(OH)₂ ve CaCO₃'ün ayrılması genellikle bir durultma sürahisi veya tuzlu su çökelticide gerçekleştirilir. Durultma sürahisi sık sık temizlenmelidir (Şekil 2.2'de LO1 akımı). Pürj, damıtma atıksuyuyla aynı şekilde artılır (bakınız 2.3.10 no'lu madde) veya arıtma sonrasında tuz kuyuları ya da ocaklarına geri verilir (bakınız 2.3.10.2.2 no'lu madde).

2.2.1.2.2 Kireç fırınları ve kireçsütü üretimi

Teorik olarak, soda külü prosesinde, CO₂ dengesi stokiyometrik olarak nötrdür. Bununla beraber, farklı yıkayıcılarda (GO2 ve GO3 akımları), karbonasyon aşamasında eksik CO₂ absorpsiyonunu ve damıtma alanında (LI2) ana sıvı işleminde CO₂ kayıplarını dengelemek için CO₂ fazlasına ihtiyaç vardır. Bu CO₂ fazlası, kireçtaşı ayrıştırması için kullanılan enerjiyi sağlayan ve ek CO₂ kaynağı olan kokun yakılmasıyla (normalde) üretilir. Kireçtaşının (CaCO₃'ün doğal formu) yakılması, 950 - 1100 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilir.

Daha sonra prostedeki kullanımı için maksimum karbon dioksit derişimine sahip bir gaz üretme ihtiyacından dolayı, soda külü üretimi kireç fırınının işletim koşulları, kireç üretimi kireç fırınının işletim koşullarından oldukça farklıdır. Bu, kireç sanayisinde olması gerekenden düşük olacak üretilmiş kireç saflığı zararına yapılmaktadır (bakınız Çimento ve Kireç İmalat Sanayisi MET-REF). Kireç fırınına yüklenen kireçtaşının tane boyunu iyileştirmek amacıyla bazı zamanlar, fırına yüklemeyen (Şekil 2.2'de verilen SO1 akımı) önce eleme işlemi gerçekleştirilir.

Yakılacak kireçtaşı miktarları ile soda külü tesislerinde elde edilecek gerekli CO₂ derişimi dikkate alındığında, enerji katkısı genellikle, kok, kömür veya linyit gibi katı yüksek karbonlu yakıtlar aracılığıyla sağlanmaktadır.

Gaz yakıt kullanımı, üretilen gazda CO₂ derişiminin çok düşük olmasına yol açarak, CO₂'nin daha sonra ek yeniden derişim ünitesi olmadan kullanımını imkansız hale getirecektir.

Bir soda külü tesisiyle ilişkili kireç fırınları tarafından üretilen ham yanmış kireç, yaklaşık %75-90 CaO içermektedir. Solvay prosesinin 'Akzo' varyantında – bakınız 2.1.2.1 no'lu madde – bazı yararlarla birlikte yerel olarak 'kuru kireç' kullanılsa da aktif bileşen CaO'nun sabit olmadığı bir malzemenin yeterli besleme hızının kontrol edilmesindeki güçlükten dolayı, katı formda ham yanmış kirecin doğrudan kullanımı yaygın değildir. CaO'nun kireçsütüne hidrasyonu, amonyak geri kazanım adımıyla alkali eklemesinin daha iyi kontrolü sağlanmaktadır.

Ham kirecin hidrasyonu, ham kireç ile su akışlarının, üretilen kireçsütünün alkali içeriğinin mümkün olduğunca sabit olması sağlanacak şekilde regülasyona tabi tutulduğu söndürücülerde (çözücüler) gerçekleştirilmektedir.

Bu reaksiyon oldukça ekzotermiktir. Üretilen ısının bir bölümü, suyun bir bölümünün buharlaşarak söndürücü ventinden dışarı verilmesine yol açar (GO4). Hidrasyon sırasında, kireçtaşı bulanan ince inert maddeler (sülfatlar, silika, kil, siliko-alumina bileşikler, yanmamış kireçtaşı ve diğerleri) esas olarak kireçsütünde bulunabilmektedir. Daha büyük partiküller eleme yoluyla ayrılarak, yıkanıp yeniden kullanılır veya prosesin dışına atılır (Şekil 2.2'de SO₂ akımı). Kireçtaşının yanmamış parçaları yeniden kullanılır.

2.2.1.2.3 Amonyak absorpsiyonu

Amonyak, damıtma tesisi çıkış gazının, saflaştırılmış tuzlu suda absorbe edildiği absorpsiyon aşamasında yeniden işleme sokulmasıyla geri kazanılır. Bu akış esas olarak, geri kazanılan NH₃'ü ve bir miktar CO₂'yi içerir. Bu kimyasal işlem, kapalı gaz/sıvı temasına izin veren bir ekipmanda gerçekleştirilir. Amonyak absorpsiyonu, bir ekzotermik reaksiyon olduğundan, verimliliği sürdürmek için işlem sırasında sıvının soğutulması gerekmektedir. Çıkış çözeltisi, kontrollü bir amonyak derişimiyle birlikte, amonyaklı tuzlu su olarak adlandırılır. Absorbe edilmeyen herhangi bir gaz (GI2 akımı), yeniden kullanılmadan veya atmosfere verilmeden önce amonyak kalıntılarını gidermek amacıyla, saflaştırılmış tuzlu su ile temasının gerçekleştirildiği (GO2 akımı) yıkayıcıya gönderilir.

2.2.1.2.4 Sodyum bikarbonatın çöktürülmesi

Amonyaklı tuzlu suyun, sodyum bikarbonat kalsinasyonundan geri dönüşümü sağlanan karbon dioksit ve kireç fırınlarından çıkan karbon dioksit ile kademeli olarak CO₂ zenginleştirilmesi (karbonasyonu) gerçekleştirilir. Yeterli CO₂ absorpsiyonu ve sodyum bikarbonat çöktürmesi sağlamak için, amonyaklı tuzlu su, su ile soğutulur. Kolon veya karbonatlaştırmacıdan çıkan kristallerin asıltısı, filtreler gönderilir. Karbonasyon kuleleri çıkış gazı, atmosfere verilmeden önce gazda bulunan NH₃ kalıntılarını absorbe etmek amacıyla, saflaştırılmış tuzlu su ile temasının gerçekleştirildiği (GO2 akımı) son yıkayıcıya gönderilir. İsteğe bağlı olarak, absorber vakum sistemi atık gazı ile ayrı veya kombine yıkayıcılar ile kullanılabilmektedir.

2.2.1.2.5 Sodyum bikarbonatın ana çözeltiden ayrılması

Sodyum bikarbonat kristallerinin ana çözeltiden ayrılması, santrifüjler veya vakum filtreleri ile gerçekleştirilir. Ana çözeltinin giderilmesi için kekin yıkanmasından sonra kek, kalsinasyon adımı verilir. Sıvı faz ana çözelti, amonyak geri kazanımı için damıtma alanına verilir. Filtrelerin kullanıldığı durumlarda, kekin havası vakum pompaları ile çekilir. Daha sonra, bu gaz taşıyan amonyak ve bir miktar CO₂ (GI3 akımı), atmosfere verilmeden önce, saflaştırılmış tuzlu su beslenen bir yıkayıcıda temizlenir (GO3 akımı).

Karbonasyon prosesi ile üretilen ham sodyum bikarbonat, Solvay amonyak soda prosesinin ana çıktısıdır. Bu şekilde üretilen bikarbonat, bitmiş katı soda külü ürününe dönüştürüldüğü kalsinasyon adımıyla beslenir (2.2.1.2.6 no'lu madde).

Bazı durumlarda bu, çoğunlukla sodyum bikarbonat olsa da farklı tuzların (amonyum bikarbonat, sodyum karbonat ve sodyum klorür) bir karışımını içeren ham bikarbonat, basit bir kurutma prosesi yoluyla, saflaştırma olmadan ham bikarbonat ürünü olarak kurutulacak şekilde Solvay prosesi döngüsünden çıkarılabilmektedir. Bu ham ürün, bazı ticari pazarlarda uygulama alanı bulabilmektedir. Bununla beraber, bu basit proses ile üretilen herhangi bir kurutma gazı, Solvay amonyak soda külü prosesi gazlarıyla birlikte ele alındığı ve ortak azaltım teknolojisi uygulandığı için, bu proses fazla ayrıntılı tanımlanmamaktadır. Ham bikarbonat, 2.3.6.2 no'lu maddede tanımlanan prosese göre üretilen saflaştırılmış ürün olan rafine sodyum bikarbonat ile karıştırılmamalıdır.

2.2.1.2.6 Sodyum bikarbonat kalsinasyonu

Sodyum bikarbonat keki, katı faz hafif soda külü ve CO_2 , NH_3 ve H_2O içeren gaz fazına kalsinasyon elde etmek için ısıtılır (160 - 230 °C).

Bu gaz, suyun yoğunlaşmasını sağlamak için soğutulur. Oluşan kondensat, doğrudan veya filtre yıkama suyu aracılığıyla, NH_3 geri kazanımı için damıtmaya gönderilir. Temizlendikten sonra, gaz (yüksek CO_2 derişimi) sıkıştırılarak, karbonasyon kolonlarına geri gönderilir (bakınız Şekil 2.2 CO_2 geri kazanım döngüsü).

Normalde, sodyum bikarbonatın kalsinasyonu için gereken enerji, sodyum bikarbonat kütesinden dönen boru eşanjöründe yoğunlaşan buharla sağlanmaktadır. Soda külü sanayisinde, sodyum bikarbonat içeren bir döner tamburda gaz veya fuel oilin yakılmasıyla gerçekleşen harici ısıtmadan oluşan yöntemle nadiren karşılaşılmaktadır.

2.2.1.2.7 Amonyak geri kazanımı

Solvay prosesinin önemli sonuçlarından biri, Şekil 2.2'de gösterilen amonyak geri dönüşüm devresinin yüksek verimliliğidir. Bu devrede, amonyak kaybının bu akış hızının %0,5'inden az olduğu yaklaşık 500 - 550 kg NH_3 /t soda külünün sirkülasyonu gerçekleşmektedir. Bu önemli proses, damıtmanın amacı, bikarbonat filtreleri/santrifüjlerinden geri kazanılan ana çözeltileri içeren amonyum klorürden amonyak geri kazanımını gerçekleştirmektir.

NH_3 sıyırma kolonu tabanında buhar enjeksiyonu ile desteklenen damıtıcının çıkış gazı ile ön ısıtması gerçekleştirildikten sonra, ana çözelti içeriğindeki CO_2 'nin hemen hemen tamamını serbest bırakır. Normalde kireçsütlü formunda alkali eklenmesi NH_4Cl 'yi, CaCl_2 ve damıtma kolonu tabanında düşük basınçlı buhar enjeksiyonuyla çözeltiden sıyrılan NH_3 'e ayırmaktadır. Çıkış çözeltisi, tüm artık katılarla birlikte kalsiyum klorür içerir. Amonyak geri kazanımından çıkan ürün, serbest bırakılan sıvıdaki gereken minimum amonyak derişimine göre kontrol edilir. Gereken değer ne kadar küçük olursa, sıyırma buharı miktarı, bu nedenle, genel enerji tüketimi (çapraz ortam etkileri) ve amonyak geri kazanımı maliyeti o kadar yüksek olur. Yerel mülahazalara göre, en uygun değer bulunabilecektir. Bu kontrol yalnızca teorik minimum amonyak derişimi seviyesine uygulanabilmektedir.

Buharın soğutulması ve yoğunlaşmasından sonra, geri kazanılan CO_2 ve NH_3 'ü içeren gaz faz, yeniden kullanım için absorpsiyon alanına geri gönderilir. Damıtma ünitesinden çıkan sıvı faz şunları içerir: reaksiyona girmemiş sodyum klorür (termodinamik ve kinetik sınırlamalardan dolayı, 2.2.1.1 no'lu maddede verilen reaksiyon (4) tamamlanmamıştır), NH_4Cl ile reaksiyondan kaynaklanan kalsiyum klorür, esas olarak orijinal kireçtaşından elde edilen katı ve son olarak, tam NH_4Cl ayrışması sağlayabilecek bir fazla miktarda muhafaza edilen az miktarda kireç. DS sıvısı veya Damıtıcı Blöfö (DBO) olarak adlandırılan sıvı (Şekil 2.2'de LI2 akımı), belirli tesis ve kullanılan proseslere bağlı olarak farklı yollarda işlenmektedir. DS sıvısından elde edilen temiz sıvı daha sonra kalsiyum klorür üretimi için kullanılabilir. Pazar gereksinimlerini karşılamak için, konsantre CaCl_2 çözeltileri ve sulu veya susuz katılar dahil çeşitli sınıfların üretimi gerçekleştirilmektedir.

2.2.1.3 Ürün depolama ve taşıma

Soda külü, hidrasyon, kabuk bağlama veya sertleşmeyi önlemek için kuru bir yerde depolanmak zorundadır. Yakınında depolanan diğer ürünlerle kontaminasyonu ve taşıma sırasında soda külü tozunun salımını önlemek için önlemler alınmaktadır (bakınız Depolamadan Kaynaklanan Emisyonlar MET-REF).

Çoğu zaman, sodyum karbonat, büyük kapasiteli metalik veya beton silolarda depolanmaktadır. Büyük üretim ünitelerinin yüksek günlük kapasitesinden (1000 t/gün veya üzeri) dolayı, kullanılabilir toplam depolama miktarı normalde bir haftalık üretimin altındadır.

Yoğun soda külünün dökme olarak taşınması, örneğin bant konveyör ile kolayca yapılır. Toz salımını önlemek ve kontrol etmek için gereken önlemler alınmak zorundadır. Taşıma yöntemleri, ürünün herhangi bir tane boyu küçülmesi en aza indirilecek şekilde seçilir.

2.2.2 Hammadde

Sodyum karbonat üretimi, büyük tonajlı düşük maliyetli bir faaliyet olduğundan, tesisler geçmişte, taşıma maliyetini azaltmak için önemli hammadde yataklarının (kireçtaşı, tuz yatakları, su) bir bölümü veya tamamının yakınına kurulmuştur.

Hammadde seçiminin stratejik önemde bir karar olduğunun altını çizmek gerekir zira hammadde kalitesinin, üretilen atık miktarları üzerinde doğrudan etkisi bulunmaktadır - özellikle bakınız aşağıda 2.2.2.1, 2.2.2.2, 2.2.2.3, 2.2.4.1, 2.3.4.1, 2.4.7, ve 2.4.7.1 no'lu madde.

Soda külü üretiminde kullanılan hammaddelerin kalitesiyle ilgili önemli konulardan biri, damıtma ünitesinden çıkan atıksularla birlikte deşarj edilen askıda katı maddelerdeki ağır metal yüküdür - özellikle bakınız aşağıda 2.2.4.1.1 no'lu madde.

Bununla beraber, hammadde seçiminin, aralarında ağır metal içeriğinin dikkate alınması gereken boyutlardan yalnızca birini oluşturduğu çok sayıda önemli faktöre dayalı olduğu unutulmamalıdır. Ağır metaller, kullanılan ana hammaddelerde (kireçtaşı ve tuzlu su) değişen derecelerde doğal olarak oluştuğu için üreticilerin, soda külü tesislerine giren ağır metal miktarını azaltma konusunda yalnızca sınırlı bir etkisi bulunmaktadır.

2.2.2.1 Tuzlu su

Sodyum klorür (bir başka ifadeyle, tuz), deniz suyunun buharlaşmasıyla jeolojik dönemlerde (Mezozoyik ve Senozoyik dönemler) oluşan yeraltı yataklarından çözelti madenciliği yoluyla çıkarılmaktadır. Solvay prosesinde, sodyum klorür sıvı fazda reaksiyona girmektedir. Bu, mümkün olduğunca fazla sodyum klorür (yaklaşık 300 g NaCl) içeren ve hemen hemen doymuş durumda olan tuzlu su olarak bilinmektedir. Bu tuzlu su, başta magnezyum, kalsiyum ve sülfat olmak üzere katışkıları içermektedir (bakınız 2.2.1.2.1 no'lu madde). Birçok durumda, tuz üretim prosesinden elde edilen ana çözelti, soda külü prosesi için çözelti uygun bileşimde olduğu zaman kısmen tuzlu suyun yerini almak üzere hammadde olarak da kullanılabilir.

Ham tuzlu su seçimi ile ilgili temel kriterler şöyledir [108, CEFIC-ESAPA, 2005]:

- Aşırı saflaştırma giderlerini önlemek için maksimum tuz saflığı
- Teknik olarak işletilebilir çıkarım ve ekonomik istihsale izin veren uygun yatak kalınlığı

Ham ve saflaştırılmış tuzlu su, yumuşak çelik, polimerlerden imal edilen açık tanklarda veya açık kaplamalı rezervuarlarda depolanabilmektedir.

2.2.2.1.1 Tipik tuzlu su bileşimi

Ham ve saflaştırılmış tuzlu suyun tipik bileşimi, Tablo 2.6’da verilmektedir.

Bileşim (g/l)	Ham tuzlu su	Saflaştırılmış tuzlu su
Na ⁺	120 – 125	115 – 125
Cl ⁻	186 – 192	180 – 190
SO ₄ ²⁻	2,4 – 10	2,6 – 8,5
Ca ²⁺	0,8 – 1,7	0 – 0,2
Mg ²⁺	0 – 1,5	0 – 0,1
CO ₃ ²⁻		0,4 – 0,9
OH ⁻		0 – 0,3

Tablo 2.6 Ham ve saflaştırılmış tuzlu sular (tipik bileşim aralıkları) [33, CEFIC-ESAPA, 2004]

Ham tuzlu suyun içeriğinde aynı zamanda ağır metallerin bulunduğu ancak, ham tuzlu suda ağır metallerinin öneminin görece düşük olup, soda külü tesisine giren toplam ağır metalin yaklaşık %6’sını oluşturduğu unutulmamalıdır (bakınız aşağıda 2.2.4.1.1 no’lu madde). Ayrıca, tuzlu su içeriğindeki ağır metaller zaman içinde değişiklik göstermektedir.

2.2.2.2 Kireçtaşı

Kireçtaşı yatakları, kalkerli kabuk ve biyota iskeletlerinden ayrıca, Mezozoyik ve Paleozoyik dönemlerde denizdeki kimyasal ve biyokimyasal çöktürmeden kaynaklanmaktadır.

Temelde, kireçtaşının yüksek CaCO₃ içeriği, kireçtaşı kalsinasyonu ile ilgili güçlükleri önlemek ve üretim verimliliğini iyileştirmek için önemli bir parametredir. Kireçtaşının tepkimeye girmeyen kısmının taşocağından soda külü tesisine taşıma maliyeti de en aza indirilmektedir.

CaCO₃ bakımından zengin bir kireçtaşı (diğer ilgili kireçtaşı özellikleri için bakınız 2.2.4.1 no’lu madde), yalnızca damıtma ünitesi atığındaki katıların değil aynı zamanda, çöktürme gerçekleşen soda külü tesisleri için, işlenecek katı miktarının da azaltılmasını sağlayacaktır.

Taşocağından alınan kireçtaşının tane boyu dağılımı genelde 40-200 mm arasındadır. Kireçtaşı ne kadar homojen olursa, kireç fırını o kadar iyi çalışacak ve taşocağında üretilen kireçtaşı ince yan ürünü miktarı o kadar büyük olacaktır.

Aşağıda, uygun bir kireçtaşı kaynağının seçilmesine ilişkin temel kriterler ve hiyerarşi sunulmaktadır [107, CEFIC-ESAPA, 2005], [108, CEFIC-ESAPA, 2005], [39, S. Leszczynski ve ark, 1978]:

- Aşağıdakiler dahil kimyasal kalite:
 - Kireçtaşı saflığı, CaCO₃ içeriği (%) bakımından
 - Katışkılar, esas olarak MgCO₃ içeriğiyle (%) ilgili
- Aşağıdakiler dahil fiziksel özellikler:
 - Mümkün olduğunca dar aralıkta kireç fırınlarına beslenen kireçtaşı parçalarının boyu
 - Kireçtaşı ocağı ile soda külü tesisi arasında taşıma işlemleri ve dikey şaftlı kireç fırınlarında sıkıştırmaya dirençli olacak şekilde uygun kireçtaşı sertliği
 - Düşük gözeneklilik (kireçtaşındaki suyun fazla tutulmasına izin vermemek için)
 - Kireçtaşının, dikey şaftlı bir kireç fırınında yakmaya uygun, dolayısıyla reaktif kireç elde edilecek şekilde yüksek verime olanak tanıyan uygun yanma özellikleri
- Kireçtaşı yatağının yeri
- Ekonomik taşıma kullanılabilirliği
- Doğal olarak oluşan kireçtaşı yataklarının ağır metal içeriği

Bu nedenle, uygun kireçtaşı kaynağının seçiminde, herhangi bir belirli yer için uygun parametreler belirlenmek zorundadır. Kireçtaşı yataklarının normalde belli bir soda külü tesisinin yapımından önce seçildiği ve kireçtaşı ocaklarının istihsalinin genelde, büyük kaynak değişiklikleri sınırlı olarak soda külü tesisinin ömrü boyunca sürdüğü akıldan çıkarılmamalıdır.

Belirli yerel koşullarda, kireçtaşı yatakları bir yataktan diğerine kayabilmektedir (yatağın tükenmesi, karşılaşılan kireçtaşı tabakalarının, seçimli taşocağı işletmesi gerektiren çok düşük kalitede olması) ancak normalde, bir kireçtaşı yatağının seçimi, bir soda külü tesisinin tasarım, yapım ve daha sonra kullanımı için stratejik önemde bir karardır - bakınız 2.4.7.1 no'lu madde.

Tane boyu dağılımı ve sonuç olarak düşük sürüklenme hassasiyetinden dolayı, kireçtaşının depolanmasında, normalde benimsenenin, bir başka ifadeyle açık yer deposu, dışında herhangi bir özel önlem alınması gerekmemektedir.

2.2.2.2.1 Tipik kireçtaşı bileşimi

Kireçtaşı kalitesi, soda külü üretiminde çok önemli bir parametredir zira damıtma ünitesinden çıkan atıksularla birlikte deşarj edilen katı seviyesi üzerinde doğrudan etkilidir.

AB-25 genelindeki 14 soda külü tesisi tarafından kullanılan herhangi bir tipik kireçtaşı bileşimi yoktur ve kireçtaşının CaCO_3 içeriği, %84 - 99 aralığındadır [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]. Bununla beraber, kireçtaşında CaCO_3 içeriği arttıkça ve katışkılar, özellikle ağır metaller, azaldıkça, kireçtaşı soda külü üretiminin çevre üzerindeki etkisinin azaltılmasında daha uygun hale gelmektedir.

Avrupa kireçtaşı ocaklarında yapılan son analizlere göre [107, CEFIC-ESAPA, 2005], [108, CEFIC-ESAPA, 2005], AB-25'te soda külü üretiminde kullanılan bazı kireçtaşlarının bileşim ortalamaları ile ilgili veriler Tablo 2.7'de sunulmaktadır (uygun kalitede kireçtaşı, tuzlu ve kok seçimi için ayrıca bakınız 2.4.7.1 no'lu madde).

Taşocakları	Birim	1	2	3	4	5	6	7	8	9
CaCO_3	%	99,0	98,4	99,2	97,6	95,0	89,1	97,8	84,8	96,2
MgCO_3	%	0,44	1,03	0,54	1,41	1,41	0,89	1,19	4,44	1,47
SiO_2	%	0,15	0,35	0,54	0,56	0,97	0,12	0,11	4,68	0,56
SO_3	%	0,04		0,01	0,15	0,14	0,18	0,15	0,45	0,01
Al_2O_3										
+ Fe_2O_3	%	0,10	0,17	0,10	0,10	0,44	0,10	0,12	2,21	0,57
Ağır metaller										
As	ppm	0,32	0,3	0,67	0,3	1,4	<1,3	0,48	<0,02	1
Cd	ppm	0,41	0,34	0,57	0,3	0,2	<0,15	0,12	<0,002	0,4
Cr	ppm	3,21	5,81	6,18	2,7	0,7	<3,8	1,4	<0,09	1,5
Cu	ppm	0,94	3,02	1,4	0,4	0,7	<0,6	1,25	<0,002	1,5
Hg	ppm	0,001	0,001	0,001	0,010	0,015	<0,025	0,220	<0,015	0,020
Ni	ppm	1,04	1,36	2,53	0,9	1,2	<3	0,89	<0,02	2,1
Pb	ppm	10,21	0,85	1,7	1,3	14,1	<3,1	45,1	<0,02	1,8
Zn	ppm	42,43	3,28	14,1	3,4	14,7	<1,4	9,2	<0,14	7,9

Tablo 2.7 AB-25'te soda külü üretiminde kullanılan bazı kireçtaşlarının bileşimi [107, CEFIC-ESAPA, 2005]

Tablo 2.10'da verilen örnekte (bakınız aşağıda 2.2.4.1.1 no'lu madde), kireçtaşının soda külü tesisine giren toplam ağır metalin yaklaşık %73'ünü içerdiği unutulmamalıdır. Kireçtaşındaki ağır metallerin kaynağını, bu elementlerin kütle kayada doğal olarak bol bulunması (kireçtaşı jeolojik olarak çökeildiğinde ve kireçtaşı formasyonundaki fay hatları boyunca mineralleşmenin son fazında) oluşturmaktadır. Münferit elementler için farklı kireçtaşı kaynakları arasında değişiklikler kaydedilmektedir.

2.2.2.3 Kireç fırınında kireçtaşının yakılması için karbon

Mümkün olan en yüksek CO₂ derişimini elde etme gereğinden dolayı, soda külü üretimi amacıyla kireç fırınlarında kireçtaşının yakılması için kok ve nadiren kömür kullanılmaktadır. Diğer yakıt tipleri, doğal gaz veya fuel oil, fırın gazında çok düşük CO₂ derişimine yol açacaktır. Fırın gazı daha sonra proseste, gazın CO₂ içeriğı için kullanıldığından bu çok önemlidir. Fırın gazındaki yüksek CO₂ derişimi, ekipmanın küçültülmesini sağlamakta ve amonyak kayıplarını önlemektedir.

Katı yakıtın tane boyu dağılımı, fırın içinde homojen bir dağılım elde etmek için uygun olmak zorundadır. Kireç fırınında kireçtaşının yakılması için kullanılan uygun kalitede kok seçimi ile ilgili temel kriterler şöyledir [108, CEFIC-ESAPA, 2005]: boyut, sertlik, yüksek karbon içeriğı ve reaksiyona girebilirlik.

Kok, açık yer deposunda depolanmaktadır (Depolamadan Kaynaklanan Emisyonlar MET-REF'e bakınız).

2.2.2.3.1 Tipik kok bileşimi

Kireç fırını için tipik kok bileşimleri, Tablo 2.8'de verilmektedir.

Bileşen	Kok
H ₂ O (kg/t)	40 – 70
Uçucu maddeler (kg/t)	0 – 30
Sabit karbon (kg/t)	800 – 890
Kül (kg/t)	60 – 110
Net kalorifik değer (GJ/t)	26,6 – 29,6

Tablo 2.8 Kireç fırınları koku (tipik bileşim aralıkları)
[33, CEFIC-ESAPA, 2004]

Tablo 2.10'da verilen örnekte (bakınız aşağıda 2.2.4.1.1 no'lu madde), kokun soda külü tesisine giren toplam ağır metalin yaklaşık %21'ini oluşturduğu bununla beraber, kokun ağır metal içeriğinin, ortalama 95 mg/kg kuru kok olarak en yüksek olduğuna dikkate edilmelidir – bakınız aşağıda 2.2.4.1.1 no'lu madde [108, CEFIC-ESAPA, 2005].

2.2.2.4 Amonyak

2.2.2.4.1 Amonyak özellikleri

Solvay soda külü prosesi, prosesten kaynaklanan iç kayıpları dengelemek için amonyak girdisine ihtiyaç duymaktadır. Bu girdi genellikle sulu amonyak çözeltisi (%10-35) olarak veya saflaştırılmış tuzlu suya doğrudan susuz gaz amonyak enjeksiyonuyla ya da amonyum bisülfid sulu çözeltisi kullanılarak sağlanmaktadır. Soda külü prosesine amonyak, kömür gazı tesislerinden elde edilen amonyaklı çözelti kullanılarak da eklenebilmektedir.

2.2.2.4.2 Amonyak depolanması

Sulu amonyak çözeltisi, çelik tanklarda depolanmaktadır. Hava ve NH₃ karışımları bir ısı kaynağı veya alevle (havada %16 - 26 NH₃ bulunmaktadır) halinde patlayıcı olduğundan, ekipmanın bakımı sırasında özel önlemler alınmaktadır.

Sıvılaştırılan NH₃ depolanırken, güvenlik için ek özel önleyici önlemler gerekmektedir.

2.2.2.5 Çeşitli katkı maddeleri

Önemli hammaddelere ek olarak, çeşitli fiziksel özelliklerinden dolayı prosese eklenebilecek çok sayıda çeşitli hammadde bulunmaktadır, örneğin: gaz absorpsiyonuna yardımcı olacak bileşikler, kireçlenmeyi önleyecek bileşikler, korozyon önleyiciler, çöktürme yardımcıları.

2.2.3 Ana çıkan akımlar

Prosesten katı, sıvı veya gaz formunda çıkan ana akımlar, Şekil 2.2’de sunulan akış şemasıyla yakından ilgili olarak Tablo 2.9’da özetlenmektedir. Bu akımların, bileşim ve işlem seçenekleri ile ilgili bilgiler, 2.3 no’lu maddede sunulmaktadır.

Akım	Açıklama
LO1	Tuzlu su saflaştırması atıksuyu
LI2 (LO2)	Damıtmadan çıkan atıksu (isteğe bağlı arıtma sonrasında)
LO3 ve LO3bis	Kireç fırını gazının yıkanmasından/soğutulmasından çıkan atıksu
LO4	Sıkıştırılmış gaz soğutulmasından çıkan su
GO1	Kireç fırınından çıkan baca gazı (vent) - karbonasyonda kullanılmaz
GO2	Kolon yıkamadan çıkan baca gazı (vent) - karbonasyonda yeniden işleme sokulmaz
GO3	Bikarbonat filtrasyonundan çıkan hava - yıkamadan sonra
GO4	Kireç söndürmeden çıkan atık gaz
GO5	Yoğunlaştırmadan (monohidrat kurutması) çıkan su buharı
GO6	Hafif soda külü toz gideriminden çıkan hava
GO7	Yoğun soda külü toz gideriminden çıkan hava
SO1	Fırın öncülü kireçtaşı elemesinden çıkan katılar
SO2	Kireçsütü elemesinden çıkan katılar

Tablo 2.9 Soda külü prosesi ana çıkan akımları [33, CEFIC-ESAPA, 2004]

2.2.4 Proses optimizasyon ve iyileştirme seçenekleri

Prosesi iyileştirme olanakları esas olarak verimin artırılması, hammadde ve enerji tüketiminin azaltılması ayrıca, çevresel etkinin azaltılmasıyla bağlantılıdır.

2.2.4.1 Hammadde saflığı

Hammadde saflığının, prosesin belirli tüketimleri ve üretilen atık (artık) miktarları üzerinde doğrudan etkisi vardır. Yüksek CaCO_3 içeriğine sahip kireçtaşı, görece düşük inert içerikli kireçsütü üretecek, bunun sonucunda, damıtma ünitelerinden çıkan katı miktarı ve müteakip işlem sayısı azalacaktır. Kireçtaşının CaCO_3 içeriği, %84 - 99 arasındadır. Bu değişiklik, kireçtaşının dönüştürülebilir olmayan içeriğinde 1/16’lık bir orana yol açmaktadır.

Benzer şekilde, ufalanan kireçtaşı, fırınlara konulmadan önce giderilmesi gereken çok sayıda ince kısım ortaya çıkarmaktadır. Kaya sağımlaştıkça, ortaya çıkan ince kısım sayısı azalmaktadır. İnce kısım miktarı, fırına beslenen kireçtaşının %2,5 ile %25’i arasındadır. Bu özellikler bölgede bulunan kireçtaşının doğal özellikleridir (kısıtlı seçim), bu nedenle, değiştirilmemektedir. Tuzlu su formunda kullanılan tuz, tuz yatağının oluşumundan sonra az çok katışkılar içermektedir. Dolayısıyla, çöktürülmüş katışkılarının miktarı doğrudan kaynağına bağlı olacaktır.

Soda külü tesisi normalde taşıma maliyetlerini azaltmak için tuz ve kireçtaşı yataklarının yakınında yer almaktadır. Diğer kaynaklardan tuz veya kireçtaşı kullanmak normalde, özel yerel koşullarda yakında yer alan hammadde saflık seviyesi daha yüksek olan bir kaynak seçilemediği sürece ekonomik olarak uygulanabilir olmayacaktır.

2.2.4.1.1 Soda külü üretiminde kullanılan hammaddelerde bulunan ağır metaller

Analitik çalışma ve araştırma çalışmasına göre [107, CEFIC-ESAPA, 2005], [108, CEFIC-ESAPA, 2005], AB-25 soda külü tesisleri tarafından kullanılan hammaddelerdeki ağır metal yükünün yaklaşık gösterimi aşağıda Tablo 2.10'da sunulmaktadır.

AĞIR METALLER (HM): SODA KÜLÜ TESİSİNE GİREN Tipik değerler ⁽³⁾										
	Birim	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Topla m
Kireçtaşı										
Ağır metal içeriği	mg/kg kuru	0,49	0,31	2,93	1,50	0,02	1,71	6,58	10,08	23,63
Kireçtaşı tüketimi	t/t soda külü	1,33 ⁽⁴⁾								
Ağır metaller	g/t soda külü	0,65	0,41	3,88	1,99	0,03	2,27	8,72	13,35	31,31
	Toplamın %'si									73
Yakıt										
Ağır metal içeriği	mg/kg kuru	2,29	0,30	19,99	18,78	0,17	19,76	10,35	23,65	95,29
Yakıt tüketimi	kg/t soda külü	94,4								
Ağır metaller	g/t soda külü	0,22	0,03	1,89	1,77	0,02	1,86	0,98	2,23	8,99
	Toplamın %'si									21
Ham tuzlu su										
Ağır metal içeriği	mg/l	0,044	0,009	0,032	0,017	0,000	0,023	0,133	0,254	0,51
Tuzlu su tüketimi	m ³ /t soda külü	5								
Ağır metaller	g/t soda külü	0,22	0,04	0,16	0,08	0,00	0,12	0,66	1,27	2,56
	Toplamın %'si									6
Toplam giren ağır metal	g/t soda külü (veya ppm)	1,1	0,5	5,9	3,8	0,1	4,3	10,4	16,9	42,9
	Toplamın %'si									100
Ağır metallerin toplam miktarının, sıvı NH ₃ geri kazanımı sıvı atıklarında soda külü tesisinden çıkması halinde, yük aşağıdaki şekilde olacaktır:										
	Birim	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Topla m
Ağır metal derişimi⁽¹⁾	mg/l	0,11	0,05	0,59	0,38	0,01	0,43	1,04	1,69	4,29
	mg/kg	0,10	0,04	0,54	0,35	0,00	0,39	0,94	1,53	3,90
Ağır metal yükü, tek tesis⁽²⁾	kg/ yıl	544	239	2964	1921	25	2125	5182	8429	21429
(1) Belirli bir miktarda NH ₃ geri kazanımı blöfö için: 10 m ³ /t soda külü (2) Orta büyüklükte bir soda külü tesisi kapasitesi için: 500 kt soda külü/yıl (3) Sunulan rakamlar, anlık toplanan verilerin sonucudur, bu nedenle, tüm tesislerle ilgili tüm yıllık ortalama verilerin göstergesi olarak kullanılmamalıdır. (4) Kireçtaşı tüketimi - ince kısımlar elendikten sonra kireç fırınına giren kireçtaşı (bakınız Şekil 2.2, SO1).										

Tablo 2.10 AB-25 soda külü tesislerine giren hammaddelerde bulunan ağır metaller [107, CEFIC-ESAPA, 2005], [108, CEFIC-ESAPA, 2005]

Aşağıda, soda külü imalatı için kullanılan hammaddelerdeki ağır metal dağılımının karakteristik özellikleri listelenmektedir:

- Soda külü tesisine giren ağır metallerin toplam miktarının, yaklaşık:
 - %73'ü kireçtaşından kaynaklanmaktadır.
 - %21'i, kireçtaşını yakmak için kullanılan yakıttan kaynaklanmaktadır.
 - %6'sı tuzlu sudan kaynaklanmaktadır.
- Her bir hammaddenin kendi ağır metal dağılımı vardır.
- Ağır metaller en çok kireçtaşlarından kaynaklanmakta, bunları kireçtaşını (ağır metal derişimi en yüksektir) yakmak için kullanılan yakıt izlemektedir ve ham tuzlu suyun bu konudaki katkısı görece zayıftır.
- AB soda külü tesislerine giren analiz edilen ağır metallerin toplam yükü, soda külü tonu (veya ppm) başına yaklaşık 43 gramlık bir miktarı temsil etmektedir.

Bu verilerin, kireçtaşı tuzlu ve kokun ağır metal derişimleriyle ilgili daha ayrıntılı verilerden elde edilen birkaç ortalamaya göre oluşturulduğu ve bunlar AB soda külü sanayisinin karakteristik verilerini oluştursa da herhangi bir belirli tesis durumu için gösterge oluşturmadığının altını çizmek gerekir.

Yukarıdaki verilerden öngörülebileceği üzere, tesise giren ağır metal miktarı ve sonuç olarak, tipik bir 500 kt/yıl kapasiteli orta büyüklükteki soda külü tesisinin atıksu çıkış damıtmasındaki ağır metal yükü, yaklaşık 21,5 ton/yıl iken, AB soda külü tesislerinden (14 tesis, AB-25'tedir – bakınız yukarıda Şekil 2.1) deşarj edilen toplam ağır metal yükü yaklaşık 330 ton/yıl seviyesindedir.

2.2.4.2 Hammadde tüketimi

Kireçtaşı, tuz ve kok tüketimi proses, dolayısıyla ekipman tasarım bilgisi geliştirilerek azaltılabilmektedir. Ayrıca, ileri proses kontrol teknolojisi kullanımı, kimyasal reaksiyonların teorik dengesine daha yakın bir yaklaşım sağlayacak ve sonuç olarak, fazla ayıraçları en aza indirecektir - bakınız aşağıda 2.3.1 no'lu madde.

2.2.4.3 Enerji

Teknoloji ve ekonomi izin verdiği sürece, enerji tüketiminin azaltmanın birçok olanağı bulunmaktadır. Bunlar esas olarak, kombine ısı ve güç üretimi, enerjinin etkin kullanımı ve enerji geri kazanımı için uygun ısı değişim sistemlerini dahil edecek şekilde ilk tasarım aşamalarında uygulanmalıdır. Tesisin kendi içinde, enerji kayıpları, sıcak akışkanlar için hem ısı eşanjörleri hem genleşme kapları (flash vessel) tesis ederek, farklı termal seviyelerde proses akımları arasında enerji transferi desteklenerek azaltılmaktadır. İleri kontrol teknolojisinin yardımıyla birlikte iyi proses bilgisi, enerji tüketiminin azaltılmasını sağlayacaktır.

2.3 Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri

Tablo 2.11’de, Solvay soda külü prosesinin ana girdi-çıkıtları seviyeleri için gösterge aralıklar sunulmaktadır. Bu aralıklar daha ayrıntılı olarak 2.3.1 - 2.3.11 no’lu maddede açıklanmaktadır. Soda külü prosesinin başlıca muhtemel eş ürünleriyle ilgili bilgiler, 2.3.6 no’lu maddede verilmektedir.

GİRDİ⁽⁵⁾	
Ana hammadde	kg/t soda külü
Kireçtaşı	1050 – 1600 (kireç fırını girişi) 1090 – 1820 (tesis girişi)
Ham tuzlu su	NaCl (1530 – 1800) + su (4500 – 5200)
NH ₃ yapısı	0,8 – 2,1 ⁽⁸⁾
Su	m³/t soda külü (yoğun)
Proses ⁽¹⁾	2,5 – 3,6
Soğutma	50 – 100
Enerji	GJ/t soda külü (yoğun)
Yakıtlar (kireç fırını)	2,2 – 2,8
Yakıtlar (soda külü) ⁽²⁾ , Elektrik dahil	7,5 – 10,8 0,18 – 0,47 (50 – 130 kWh/t soda külü)
ÇIKTI⁽⁵⁾	
Gaz emisyonlar	kg/t soda külü
CO ₂	200 – 400
CO	4 – 20
NH ₃ ⁽⁶⁾	<1,5 ⁽⁸⁾
Toz ⁽⁷⁾	<0,2
Sıvı emisyonlar (çıkış damıtması) ⁽³⁾	kg/t soda külü
Cl ⁻	850 – 1100
Ca ²⁺	340 – 400
Na ⁺	160 – 220
SO ₄ ²⁻	1 – 11
NH ₄ ⁺	0,3 – 2 ⁽⁸⁾
Askıda katı madde	90 – 700
Katı emisyonları ⁽⁴⁾	kg/t soda külü
Kireçtaşı ince kısımları	30 – 300
Söndürücüde geri dönüşümü sağlanamayan kum	10 – 120

(1) bakınız 2.3.2.2 no’lu madde (3) bakınız 2.3.4.1 no’lu madde (4) bakınız 2.3.5 no’lu madde (6) bakınız 2.3.3.5 no’lu madde
(7) bakınız 2.3.3.1 no’lu madde
(2) Kireç fırınlarına ilişkin yakıtlar olmaksızın proses ihtiyaçları (mekanik ve termal güç) için elektrik enerjisi ve ana yakıtları (gaz, kömür, fuel oil) içerir, bunlardan, hafif soda külünü yoğun soda külüne dönüştürmek üzere yoğunlaştırma için gereken enerji yaklaşık 0,9 GJ/t soda külüdür [39, S. Leszczynski ve ark., 1978]
(8) Uç emisyon değerleri normalde toplanmadığından, girdi NH₃ yapısının gösterge üst değeri, gaz ve sıvı NH₃ emisyonları üst sınır çıktılarından toplamından küçük olabilmektedir.
(5) Bu tabloda verilen rakamlar, çeşitli ölçüm veya tahmin tekniklerine dayanan yıllık ortalamaların gösterge aralıklarıdır.

Tablo 2.11 Soda külü prosesi ana girdi/çıkıtları seviyeleri [33, CEFIC-ESAPA, 2004]

Tablo 2.11’de sunulan veriler, emisyonların azaltılması amacıyla hem çok sayıda entegre hem boru sonu tekniği ile çalışan tesislerden alınmıştır. Bu teknikler ve bunların emisyonların en aza indirilmesi konusundaki etkileriyle ilgili bilgiler, 2.4 no’lu maddede verilmektedir. Sıvı emisyonlar, herhangi bir ilave işlem öncesinde, damıtma aşaması çıkışıyla ilgilidir. Belirli yerlerle ilgili farklı işlem planları, 2.3.10 no’lu maddede açıklanmaktadır.

Tuzlu su ve kireçtaşı çıkarma ve taşıma ile ilgili tüketim ve emisyon seviyelerinin ayrıca, güç üretim ve soğutma sistemlerinin, Tablo 2.11’de yer almadığı, bunların bu dokümanın kapsamı dışında olduğu unutulmamalıdır (bakınız aşağıdakiler MET-REF: Çimento ve Kireç İmalat Sanayileri, Madencilik Faaliyetlerinde Artık ve Atık Kaya Yönetimi, Büyük Yakma Tesisleri, Endüstriyel Soğutma Sistemleri).

2.3.1 Hammadde

Prosesin ana girdileri ve hammadde kalitesi, 2.2.2 no'lu maddede verilirken, Tablo 2.11'de belirli hammadde kullanımı sunulmaktadır.

Hammadde tüketim derecesi ve soda külü üretiminden tahliye edilen sıvı atıklar miktarının daha iyi değerlendirilmesi için, orta büyüklükteki 500 kt/yıl kapasiteli bir soda külü tesisiyle ilgili örnek rakamlar Tablo 2.12'de sunulmaktadır:

Açıklama	Birim	Üretim, tüketim ve atık deşarj katsayıları (*)	Yıllık üretim tüketim ve atık deşarjı	Günlük üretim, tüketim ve atık deşarjı
Örnek tesis kapasitesi (orta büyüklükteki tesis)	t	1,00	500000 t/yıl	1400 t/gün
Kireçtaşı kullanımı (tesis girişinde) (**)	t/t soda külü	1,40	700000 t/yıl	2000 t/gün
Tuz kullanımı (ham tuzlu su NaCl içeriği)	t/t soda külü	1,66	830000 t/yıl	2300 t/gün
Sıvı atık miktarı (yaklaşık, ortalama)	m ³ /t soda külü	10	5000000 m ³ /yıl	14000 m ³ /gün
Askıda katı maddeler (inert/reaksiyona girmeyen katılar)	kg/m ³ Atık	24	120000 t/yıl	340 t/gün
(*) Sunulan katsayılar, örnek olup, tüm tesislerle ilgili yıllık ortalama verilerin göstergesi olarak kullanılmamalıdır. (**) Kireçtaşının elenmesinden önce örnek kireçtaşı kullanımı, ince kısımlar dahil – bakınız Şekil 2.2, SO1 akımı.				

Tablo 2.12 500 kt/yıl kapasiteli bir soda külü tesisine ilişkin hammadde tüketimi ve atık deşarjı [108, CEFIC-ESAPA, 2005]

Tablo 2.12'den görülebileceği üzere, soda külü tesisleri büyük miktarlarda temel hammadde gerektirmektedir ve bu büyüklükte bir üretim, yalnızca kg/yıl olarak dahi düşünüldüğünde tek bir tesisten belirgin bir şekilde önemli miktarda toplam emisyon gerçekleşmesine yol açabilmektedir [108, CEFIC-ESAPA, 2005]. Bu kullanılan yüksek hammadde miktarı ve emisyon yükleri, genelde büyük hacimli kimya sanayisinde görülmektedir.

2.3.2 Yardımcı girdiler

2.3.2.1 Buhar

Mekanik yeteneği (turbo jeneratörler, gaz kompresörleri, vakum makineleri, vb. dahil muhtelif makineleri sevk yeteneği) dolayısıyla ve ayrıştırma, damıtma ve kurutma için bir termal enerji taşıyıcısı olarak buhar, Solvay prosesi yoluyla soda külü imalatında önemli bir enerji girdisidir.

Bu nedenle, proses ihtiyaçlarını karşılamak ve prosesin enerji verimliliğini en yükseğe çıkarmak için muhtelif buhar basınçları ve sıcaklıklarına ihtiyaç vardır. Buhar genelde çok yüksek basınç (SP: 100 – 150 bar) veya yüksek basınçta, 60 – 80 bar, üretilir. Mekanik enerji buhardan, buharın basıncı 10 – 40 bar (IP: ara basınçlı buhar) ve daha sonra düşük basınçlı buhara (LP <5 bar) indirilerek çıkarılır. Ara basınçlı (IP) buhar genelde, sodyum bikarbonatın hafif soda külüne dönüştürülmesiyle bağlantılı termal ayrıştırma ve kurutma görevlerinde ayrıca, yoğun kül üretimi için sodyum bikarbonat monohidratın ayrıştırılması ve kurutma için kullanılmaktadır. Düşük basınçlı (LP) buhar ise esas olarak amonyak damıtması için kullanılmaktadır.

Buhar tüketim aralıkları:

- Amonyak geri kazanımında (uygulanan proses bağlı olarak): 1300 - 2400 kg/t soda külü
- Sodyum bikarbonat ayrıştırmasında: 1100 - 1300 kg/t soda külü
- Monohidratın kurutulmasında (yoğun soda külü elde etmek için): 350 - 450 kg/t soda külü

2.3.2.2 Proses suyu

Temelde, suyun (tuzlu su hariç) en büyük tüketicisi, kireç fırınlarından gelen kirecin, kireçsütü üretmek üzere su ile reaksiyona girdiği çöktürücüdür. Proses suyu miktarı, 1,9 - 2,4 m³/t soda külü aralığındadır. Bu su için kalite gereksinimleri yüksek değildir. Bu su normalde, soğutma suyu sistemi çıkışından (sıcak su) alınır.

0,6 - 1,2 m³/t soda külü aralığındaki diğer su ihtiyaçları, filtre çıkışında sodyum bikarbonat kekini yıkamak üzere ek yıkama suyu olarak farklı kullanımlar için daha yüksek saflık (bir başka ifadeyle Ca ve Mg tuzlarının olmaması) gerektirir. Yukarıda belirtilen proses suyu gereksinimleri arasında prosese, genelde 4500 - 5200 kg/t soda külü aralığında tuzlu su formunda giren su ile damıtma kulesinden gelen buhar kondensatı (yaklaşık 650 kg/t soda külü) bulunmamaktadır.

2.3.2.3 Soğutma suları

Soda külü prosesinin birçok ünite işlemi, ekzotermiktir. Soğutma maddesi normalde, açık veya kapalı devreli soğutma suyudur. Kapalı devre, özel su arıtmasıyla birlikte bir soğutma kulesi gerektirmektedir. Açık devre, örneğin nehir suyu kullanan açık devre sistemdir. Açık devrede, aşağıdakiler için soğutma suyunun toplam akışı gereklidir:

- Kireç fırını gaz işlemi
- Karbonasyon kuleleri
- CO₂ sıkıştırma
- Damıtma
- Absorpsiyon
- Kalsinasyon

Yukarıdakilerin tümü, soğutma suyu sıcaklığına bağlı olarak sırasıyla 50 - 100 m³/t soda külü miktarıdır. Soğutma suyu tüketimi, farklı çapraz akışlı ısı eşanjörleri sevki ile en aza indirilir.

2.3.2.4 Elektrik

CO₂ gaz kompresörlerinin tahriki elektrik motorları veya buhar türbinleri ile sağlanmakta olup, elektrik tüketimi 50 - 130 kWh/t soda külü aralığındadır. CO₂ gaz sıkıştırması için gereken enerji tüketimi doğrudan gaz derişimiyle bağlantılıdır.

2.3.3 Havaya verilen emisyonlar**2.3.3.1 Partikül toz**

Soda külü üretiminde toz emisyonu aşağıdaki adımlardan kaynaklanmak üzere sınırlı miktarda gerçekleşmektedir:

- Yaygın kaynaklar olarak mineral hammaddelerin (kok, kireçtaşı) taşınması
- Proses fırın gazının tamamı, yıkama-soğutma adımından önce toplanarak, karbonasyon aşamasında kullanılırken, fazla fırın gazı (isteğe bağlı olarak gaz yıkama adımından geçebilen gaz) atmosfere verildiği veya kısmen sodyum bikarbonat üretiminde kullanıldığı için sınırlı miktarlarda veya yalnızca anormal işletimde olmak üzere fırınlarda kireçtaşı yakılması
- Soda külü taşınması ve yoğun soda külü üretmek için hafif soda külünün yoğunlaştırılması (hidrasyon ve dehidrasyon)
- Bu ürünlerin taşınması

Atmofere verilen toz seviyelerini önemli ölçüde azaltan torba filtre veya yağ yıkayıcı kullanımı yaygındır.

Toz emisyonu yaklaşık 0,10 - 0,15 kg toz/t soda külüdür ve yıllık kapasitesi 500 kt/yıl olan bir tesis için bu, 50 - 75 t/yıl'lık tipik bir değeri temsil etmektedir.

Toz bileşimi taşınan malzeme, bir başka ifadeyle aşağıdakilerle ilgilidir:

- Koktan kaynaklanan C
- Kireçtaşından kaynaklanan CaCO_3 , Al_2O_3 ve SiO_2 (ve kireçtaşı içeriğindeki kum ve kil)
- Yanmış kireçten kaynaklanan CaO
- Soda külü ve sodyum bikarbonatın üretimi ve taşınmasından kaynaklanan Na_2CO_3 ve NaHCO_3

İşlem gerektiren yüksek miktarda gaz akışları genelde çok büyük özel ekipmanlar gerektirmektedir. İşleme tabi tutulacak akımların özelliklerine bağlı olarak çok sayıda azaltım tekniği kullanılmaktadır - bakınız CWW MET-REF.

Bir soda külü tesisinin ürün taşıma (iletim) ve depolama bölümünde karşılaşılacaklar gibi kuru gaz akımları için, bazı AB Üye Devletler'indeki ulusal çevre mevzuatına uygun olarak, toz azaltım teknikleri ile normalde 50 mg/Nm^3 , modern ekipman (örneğin torba filtreler) ile 20 mg/Nm^3 'ün altında değerler elde edilmektedir (örneğin, TA Luft 2002).

Yaş akımlarda, toz azaltım teknikleri ile normalde 200 mg/Nm^3 'ün altında değerler elde edilirken, modern ekipman (örneğin yağ yıkayıcı) ile, 50 mg/Nm^3 'ün altında değerler elde edilmesi beklenebilmektedir.

Rheinberg'de yer alan bir Alman tesisi, tüm kaynaklardan bir ton soda külü başına $0,014 \text{ kg}$ 'lık özel toz emisyonu bildirirken, farklı kaynaklardan kaynaklanan toz emisyonları, $1,2 - 25 \text{ mg/Nm}^3$ arasında bildirilmektedir [45, UBA - Germany, 2001].

Delfzijl'de yer alan bir Hollanda tesisi şu değerlere ulaşmaktadır: Soda külü ve kireçtaşı tozu için $<10 \text{ mg/Nm}^3$ ve CaO tozu için $<5 \text{ mg/Nm}^3$. Yalnızca iki kaynak, hafif ve yoğun soda toz giderme yıkayıcıları, $<25 \text{ mg/Nm}^3$ yüksek sınır değeri ile uyumludur [85, EIPPCB, 2004-2005].

Toz emisyonlarını en aza indirmek için, hammadde ve ürünler en uygun şekilde, örneğin depolama ve taşıma tesislerini mahfaza içine alarak, ventlere torba filtre takarak, vb. yollarla taşınmalıdır.

2.3.3.2 Karbon dioksit ve karbon monoksit

Kireç fırınlarında CaO için CaCO_3 yakılması sırasında, kokun yanması ve kireçtaşının ayrışmasından CO ve CO_2 ortaya çıkmaktadır. Solvay prosesi, stokiyometrik olarak gerekenin üzerinde CO_2 'ye ihtiyaç duymaktadır. Bu fazla miktarın bir bölümü, karbonasyon kulelerinde ideal olmayan CO_2 absorpsiyonunu dengelemek için gerekmektedir.

Karbonasyon kulelerinde aynı zamanda, proste reaksiyona girmemiş olan gazların deşarjı için bir çıkış bulunmaktadır. Bu gaz, NH_3 ve varsa olasılıkla H_2S 'nin geri kazanımı ve bu bileşenlerin prosese geri verilmesi için bir yıkayıcıda tuzlu su ile temizlenirken, CO_2 , CO ve diğer asal gazlar, atmosfere verilir (Şekil 2.2'de GO_2 akımı).

Ayrıca, fazla CO_2 yararlı bir şekilde sodyum bikarbonat üretiminde kullanılabilir. Herhangi bir fazla CO_2 , fırın gazı olarak atmosfere verilmektedir (GO_1).

Bağımsız bir soda külü prosesinden atmosfere verilen CO_2 miktarı, 200 - 300 kgCO_2/t soda külü arasında olmaktadır. Atmosfere verilen kayıpların dağılımı, ayrıntılı tesis konfigürasyonuna bağlıdır.

CO gazı neredeyse tüm proses boyunca asaldır. Bu nedenle, üretilen CO'nun tamamı fırınlarda veya gaz yıkayıcıların çıkışında karbonasyon kuleleri yoluyla atmosfere verilmelidir. Kireçtaşı kalsinasyon adımı CO'nun CO_2 'ye dönüştürümüne bağlı olarak, CO üretimi, 4 - 20 kg CO/t soda külü aralığında gerçekleşmektedir.

Atmosfere verildiğinde CO, doğal süreçlerle CO_2 'ye dönüştürülmektedir. Ayrıca, CO ve CO_2 dağılımının yeterli olması ve bacanın normal dağılım kurallarına yanıt vermesi koşuluyla, çevre veya sağlık üzerinde herhangi bir yerel etki beklenmemekte ya da yaşanmamaktadır.

2.3.3.3 Azot oksitler

NO_x fırında, yanma prosesinde kullanılan havada bulunan azotun yükseltgenmesiyle ortaya çıkmaktadır. Fırın içindeki sıcaklık orta seviyeli (1100 °C'ye kadar) olduğundan, NO_x oluşumu oldukça sınırlıdır.

Almanya-Rheinberg soda külü tesisi için özel emisyon değeri, 0,193 $\text{kg NO}_2/\text{t}$ soda külü bildirilmiştir [45, UBA - Germany, 2001].

Bazı tesislerdeki ölçümler, gaz yıkama sonrası, çıkış gazının 500 $\text{mg NO}_x/\text{Nm}^3$ 'ün altında derişimini göstermektedir. Almanya-Rheinberg soda külü tesisi için, kireç fırını çıkış gazının, gaz yıkama bölümü çıkışında 240 – 290 $\text{mg NO}_2/\text{m}^3$ arasında ve 300 $\text{mg NO}_2/\text{m}^3$ 'ün altında derişimleri bildirilmiştir [45, UBA - Germany, 2001].

Hollanda-Delfzijl soda külü tesisi, <200 mg/Nm^3 NO_x emisyon sınır değerleri elde etmektedir.

2.3.3.4 Kükürt oksitler

SO_x , kireçtaşı ve kokta kükürt içeren bileşiklerin yükseltgenmesiyle ortaya çıkmaktadır. SO_x oluşumu, kireçtaşının yakılması için kullanılan yakıtların kükürt içeriğinin düşük olması ve kireç fırınlarındaki bazı oto-saflaştırma reaksiyonlarından dolayı sınırlı olmaktadır (bakınız 2.3.8.1 no'lu madde). Ayrıca, prosese gönderilen fırın gazındaki SO_x absorbe edilmektedir.

Almanya-Rheinberg soda külü tesisi için özel emisyon değeri, 0,0003 kg SO₂/t soda külü ve çıkış gazının 2,5 mg SO₂/m³ derişimi bildirilmiştir [45, UBA - Germany, 2001].

Bununla beraber, bu emisyon değerlerinin düzenli olarak herhangi bir tesis tarafından sağlanamayacağı zira bunun kullanılan hammadde ve ekipman, örnekleme yeri ve diğer faktörlere bağlı olduğu unutulmamalıdır [85, EIPPCB, 2004-2005].

2.3.3.5 Amonyak

Amonyak içeren temel atmosferik emisyonlar, prosesin aşağıda belirtilen bikarbonat çöktürmesi ve filtrasyon aşamalarından kaynaklanmaktadır:

- Kule yıkayıcılarda temizlendikten sonra karbonasyon kulelerinde bikarbonat çöktürmesi,
- Filtreli yıkayıcılarda temizlendikten sonra bikarbonat filtrasyonu,
- Buna ek olarak, filtreler, bikarbonat konveyörleri ve damıtma atığının taşınması işlenmesinden kaynaklanan çok sayıda dağınık amonyak kaybı söz konusudur.

Emisyonlar dalgalanma göstermektedir ve aşağıdakilerle açıklanabilmektedir:

- Sıyırma kolonlarının performansı ve işletim parametreleri kontrolü (yükseklik, buhar enjeksiyonu, sıcaklık kontrolü, çıkış derişimlerinin izlenmesi)
- Ana çözelti beslemesindeki bozukluklar (akış hızı, bileşim)

Yukarıda belirtilen dalgalanmalardan dolayı, bildirilen yayılan gaz yüklerinin aralığı çok büyük olabilmektedir. Üretim ünitesinden, toplam yayılan gaz yükü genelde 0,6 - 1,5 kg NH₃/t soda külü aralığında olup, 500 kt/yıl kapasiteli bir soda külü ünitesi için çevreye gerçekleşen 300 - 750 t/yıl salımı göstermektedir.

1996'da Almanya'da bir tesis tarafından münferit kaynak için 0,06 kg NH₃/t soda külü kadar düşük emisyonlar bildirilmiştir [45, UBA - Germany, 2001].

Tipik derişim yaklaşık 30 – 40 mg/Nm³'tür ancak, çok daha yüksek değerlerle karşılaşabilmektedir (>100 mg/Nm³) [33, CEFIC-ESAPA, 2004].

Yalnızca nokta kaynak emisyonlarıyla ilgili olmak üzere, 1996'da bir tesis 19 - 40 mg/Nm³ arasında beş ölçüm bildirmiştir [45, UBA - Germany, 2001] ve bu, Almanya'daki mevcut soda külü tesislerinin amonyak emisyonları için TA Luft 2002'de düzenlenen 50 mg/Nm³ ELV ile büyük oranda uyumludur (Alman TA Luft'ta amonyakla ilgili ELV 30 mg/Nm³'tür) [85, EIPPCB, 2004- 2005].

Bu geniş amonyak derişimi aralığı, düzenleyici gerekliliklerdeki çok sayıdaki uluslararası değişiklikten ve ekipman kullanılabilirliğinden kaynaklanmaktadır. Prosesin yüksek devir hızı (550 kg NH₃/t soda külü) dikkate alındığında, prosesin amonyak kayıp oranı çok düşük (genellikle %0,5'in çok altında) olmaktadır.

2.3.3.6 Hidrojen sülfür

Bazı tesislerde, H₂S, sodyum hidrojen sülfür formunda korozyon önleyici olarak eklenebilmektedir. Emisyon kaynaklarını, kule gaz yıkayıcılar oluşturmaktadır ve H₂S genelde çıkış gazının maksimum 5 - 15 mg/Nm³ emisyon seviyelerinde kontrol edilmektedir.

2.3.4 Suya verilen emisyonlar

Soda külü prosesi ana sıvı atık kaynakları genelde aşağıdakilerden oluşmaktadır:

- Damıtmadan çıkan atıksu (arıtma sonrasında)
- Tuzlu su saflaştırması atıksuyu

Kireç fırın gaz yıkayıcılardan çıkan soğutma suları, CO₂ sıkıştırma devresindeki soğutma, absorpsiyon ve damıtma kuleleri soğutması ve kalsinasyon (tek devre veya kapalı devre), kirletici kalıntıları taşıyıcıları olabilmekte ve bunların miktarları çok büyük olsa da normalde çevre üzerinde çok küçük etkiye sahip olmaktadır. Bu suların bir bölümü proses suyu olarak yeniden kullanılabilirlikte böylece, termal enerjilerinin geri kazanımına olanak tanımaktadır.

2.3.4.1 Damıtma atıksuyu

Sıvı çıkış damıtmasında bulunan başlıca bileşenlerin akış hızları ve derişimleri (Şekil 2.2’de LI2 akımı), Tablo 2.13’te verilmektedir. Bu gösterge aralıklar, herhangi bir arıtma öncesi damıtıcı atığını göstermektedir ve mutlaka çevreye verilen seviyeler veya derişimler olarak değerlendirilmesi gerekmemektedir.

Bileşen	Miktar ⁽⁴⁾ (kg/t soda külü)	Derişim ⁽⁴⁾ (kg/m ³ artdamıtma sıvısı)
Temiz sıvı	9300 – 11800 8,5 – 10,7 (m ³ / t soda külü)	
Cl⁻	850 – 1100	99 – 115
OH⁻	9 – 30	1 – 2,7
SO₄²⁻	1 – 11	0,1 – 1,2
Ca²⁺	340 – 400	39 – 45
Na⁺	160 – 220	18 – 25
NH₄⁺	0,3 – 2,0	0,03 – 0,24
Askıda katı madde	90 – 700	11 – 70
CaO olarak ifade edilen alkalinite ⁽²⁾	7 – 20 – 80 ⁽¹⁾	0,7 – 9,0
CaCO₃	30 – 70 – 110	3,8 – 11
CaSO₄ olarak SO₄	15 – 35 – 90	1,7 – 7,1
Diğer (kil, kum...)	Fark itibarıyla	Fark itibarıyla
Ağır metaller ^(5, 6)		

(1) Altı çizili değerler, tipik ortalamalardır.
(2) CaSO₄, CaCO₃ ve CaCl₂’de toplam Ca eksi Ca olarak belirlenen.
(3) Bu tabloda verilen rakamlar, çeşitli ölçüm veya tahmin tekniklerine dayanan yıllık ortalamaların gösterge aralıklarıdır.
(4) Soda külü tesisi atıksuyunda bulunan ağır metallerin tipik yıllık yükleri ve derişimleri, Tablo 2.10’da verilmektedir.
(5) İki AB soda külü tesisi (Avusturya-Ebensee ve Almanya-Rheinberg) ile ilgili ağır metal yükü ve derişimiyle ilgili veriler için bakınız aşağıda Tablo 2.14 ve Tablo 2.15.

Tablo 2.13 Damıtma atıksuyu [33, CEFIC-ESAPA, 2004]

Askıda katı maddelerin tane boyu dağılımı genelde, tanelerin %85’i 50_μ ve %100’ü 1,25 mm’den küçük olmak üzere ortalama 5-10_μ ile nitelendirilmektedir. Askıda katı maddelerin miktar ve bileşimindeki büyük değişiklikler, kullanılabilir kireçtaşının bileşim ve tipine bağlıdır.

Ayrıca, bazı ek küçük miktarlarda kalsiyum sülfat (CaSO₄), kalsiyum hidroksit Ca(OH)₂ ve eser elementler bulunmaktadır. Doğal olarak hammaddelerden kaynaklanan ağır metaller, kireçtaşı, kok ve tuz bileşimiyle ilgidir; proses kendi içinde herhangi bir ağır metal eklememektedir. Atıksu emisyonlarının alkali niteliği dikkate alındığında, metaller esas olarak çözünmezdir ve askıda katı maddelerin bir parçası olarak yer almaktadır. Bileşimlerine göre, askıda katı maddeler, tehlikesiz olarak sınıflandırılmaktadır.

Tuzlu su saflaştırmasından kaynaklanan askıda katı maddeler (2.3.4.2 no'lu madde) esas olarak çöktürme ürünlerinden oluşurken, distilasyon ünitesi sıvı atıkta bulunan askıda katı maddeler esas olarak, kullanılan hammaddelerdeki (esas olarak kireçtaşı ve kok) katışkılarından kaynaklanmaktadır. Askıda katı maddeler son derece incedir ve genellikle çok yavaş çökelmektedir [45, UBA - Germany, 2001].

Ayrıca, suya deşarj edildiklerinde, ağır metallerin su ortamında (nehir veya deniz) yeniden hareketlendiği bildirilmektedir [85, EIPPCB, 2004-2005].

2.3.4.1.1 Atıksularla deşarj edilen askıda katı maddeler ve ağır metaller

2.1.1, 2.3 ve 2.3.4.1 no'lu maddede belirtildiği üzere, doğrudan açık deniz veya nehir ağzına dağılım için su ortamına veya çöktürme havuzları aracılığıyla bir nehir ya da göle ya da doğrudan bir yerel akarsuya (çöktürme havuzu olmadan) verilen damıtma ünitesi atıksularının bileşim ve yükü, önemli bir çevre konusunu oluşturmaktadır (ayrıca bakınız 2.2.2, 2.2.4.1, 2.3.4.1.2, 2.3.9.2, 2.3.10, 2.4.6 ve 2.4.7 no'lu madde).

Özellikle, tahmini ortalama 240 kg soda külü olarak – bakınız Tablo 2.12. , atıksularla deşarj edilen askıda katı madde yükü (yıllık ortalama 90 – 700 kg/t soda külü – bakınız Tablo 2.11 ve Tablo 2.13) başlıca sorunu oluşturmaktadır. Damıtma atıksuyunda katıların varlığı, prosesle ilgili kontrol edilmesi güç bir olgu olarak durmaktadır[108, CEFIC-ESAPA, 2005].

Çevresel etki, soda külü üretimi için seçilen hammaddelerin saflığı (bakınız 2.2.2 ve 2.2.4.1.1 no'lu madde) ve damıtma ünitesi sıvı atıklarının verildiği su ortamının absorpsiyon kapasitesine, bu özellikle herhangi bir katı/sıvı ayırma işleminin söz konusu olmadığı yerlerde önem arz etmektedir, bağlıdır.

Askıda katı maddelere bağlı önemli konulardan birini, soda külü üretiminden kaynaklanan ağır metallerin çevreye deşarjı oluşturmaktadır. Ağır metaller, soda külü tesisine bilerek verilmemekte veya bu tesislerde bilerek kullanılmamaktadır. Ağır metaller ana hammaddelerde (kireçtaşı, kok ve tuzlu su) doğal olarak oluşmakta, soda külünde tutulmamakta ancak, esas olarak damıtma atık sularındaki askıda katı maddelerle birlikte nihai olarak salınmak üzere prostesten geçmektedir – bakınız yukarıda 2.2.4.1.1 no'lu madde ve aşağıda 2.4.7 no'lu madde ve Şekil 2.4 [108, CEFIC-ESAPA, 2005].

Bir soda külü tesisi atıksuyunda bulunan ağır metallerin tipik yıllık yükleri ve derişimleri, orta büyüklükte 500 kt/yıl kapasiteli bir soda külü tesisi için ağır metallerin girdi-çıkı dengesini gösteren yukarıda Tablo 2.10'da verilmektedir. Ayrıca aşağıda Tablo 2.14 (Avusturya örneği) ve Tablo 2.15'te (Almanya örneği) verilen ağır metallerle ilgili verilere bakınız.

Çevresel etki çalışmalarında, yayılan ağır metal seviyelerinin doğrudan etkileri gösterilmemiştir [108, CEFIC-ESAPA, 2005]. Bununla beraber, son yıllarda, büyük kapasiteli bir Alman tesisinin suya yaklaşık yıllık bir ton arsenik ile sekiz ton kurşun deşarjı gerçekleştirdiği bildirilmiştir [85, EIPPCB, 2004-2005].

Avusturya'da bulunan, daha küçük kapasiteli, %98-99 CaCO₃ içerikli kireçtaşı kullanan bir diğer tesis ise, 2003'te: 151 kg As, 95 kg Cd, 1258 kg Cr, 663 kg Cu, 20 kg Hg, 1427 kg Pb ve 598 kg Ni ve neredeyse 18 ton Zn deşarj etmiştir [85, EIPPCB, 2004-2005].

Yüksek CaCO₃ içeriği ve düşük ağır metal içeriğine sahip yüksek kaliteli bir kireçtaşı yatağı seçimi, askıda katı maddeler ile ağır metallerin suya deşarjının azaltılmasının potansiyel yollarından biri olarak durmaktadır (bakınız 2.4.7.1 no'lu madde).

Bu yolla, yaklaşık 600 kt/yıl kapasiteli bir soda külü tesisinden suya ağır metal deşarjı yılda 10 tonun üzerinde azaltılabilirken, aynı zamanda, alüminyum, demir, manganez, baryum ve fosforun kombine deşarjları yılda 600 tonun üzerinde azaltılabileceğinden başka yararların da elde edilmesinin beklendiği bildirilmiştir [85, EIPPCB, 2004-2005].

Çökeltilebilir maddenin yüksek derecede etkin çökmesine olanak tanıyan çökeltme havuzlarının tesisi, atıksuların deşarjının çevre üzerindeki etkisinin azaltılmasının bir başka yoludur (bakınız 2.4.7.4 no'lu madde). Almanya'daki çökeltme havuzlarının %99,5'in (yaklaşık 400-500 kg/t soda külü çökeltilebilir madde girişi ve en fazla 2 kg/t soda külü çıkışı) üzerinde çok yüksek çökeltme verimliliğiyle nitelendirildiği bildirilmiştir [45, UBA - Germany, 2001].

2.3.4.1.2 Örnek tesislerin atıksu emisyonları

Avusturya ve Almanya örnekleri - aşağıda sunulmaktadır, yalnızca mevcut kısmi veri ve bilgilere göredir - belli bir dereceye kadar soda külü tesislerinin emisyon seviyelerini göstermektedir. Bu örnekler, çökeltme havuzu bulunmayan ve sıvı atıklarını doğrudan sınırlı absorpsiyon kapasitesi olan bir akarsuya deşarj eden soda külü tesislerinin karakteristik örneğidir (bakınız yukarıda 2.3.4.1 no'lu madde).

Avusturya örneği

Avusturya-Ebensee'de denize kıyısı olmayan bir soda külü tesisi - 160 kt/yıl kapasiteli, AB ölçeğindeki en küçük tesis - çökeltme havuzları için yer bulunmayan, bu nedenle soda külü tesisi atıksularının doğrudan derin göle verildiği küçük bir vadideki dağlık bölgede bir göl kenarında kurulmuştur.

En azından kaba katıların giderimi için teknikler mevcut olsa da (bakınız aşağıda 2.4.7.3 no'lu madde), bu potansiyel projelerin sınırlı ekonomik uygulanabilirliği ve tesisin kendisinin gelecekteki ömrü, şirketi bu tür iyileştirmeleri uygulamaktan geri bırakmaktadır. Aslında, tesis 2005'te kapanmıştır [85, EIPPCB, 2004-2005].

Avusturya Bakanlık emri Ek A'sından (inorganik parametrelerle ilgili Bölüm A2) alınan, aşağıda Tablo 2.14'te verilen emisyon sınır değerleri, Avusturya soda külü tesisinin bir ton üretimini ifade etmektedir ve minimum suya deşarj gereklilikleridir. Kendi kendine izleme ve dış denetimle ilgili birkaç özel gereklilikle birlikte bu emisyon sınır değerlerine uyulmak zorundadır [85, EIPPCB, 2004-2005].

Emisyon sınır değerleriyle karşılaştırıldığında, aşağıda Tablo 2.14'te verilen ağır metal içeriğiyle ilgili veriler, üretilen g/ton soda külü ve soda külü tesisi çıkışı g/m³ atıksu olarak ifade edilen minimum ve maksimum fiili değerlerdir

No	Parametre	Emisyon sınır değerleri (ton/soda külü)	Ağır metal içeriği (ton/soda külü)	Ağır metal içeriği (m ³ /atıksu)
A.2	İnorganik parametresi			
5.	Kurşun, Pb	12 g/t	1,14 – 7,7 g/t	0,11 – 0,70 g/m ³
6.	Kadmiyum, Cd	0,8 g/t	0,1 – 0,81 g/t	0,01 – 0,08 g/m ³
7.	Krom-toplam, Cr	12 g/t	1,05 – 8,04 g/t	0,10 – 0,77 g/m ³
8.	Krom-VI, Cr	6 g/t		
9.	Bakır, Cu	10 g/t	1,76 – 8,91 g/t	0,17 – 0,86 g/m ³
10.	Nikel, Ni	10 g/t	1,39 – 9,80 g/t	0,13 – 0,94 g/m ³
11.	Cıva, Hg	0,1 g/t	0,002 – 0,07 g/t	0,0002 – 0,01 g/m ³
12.	Amonyum, N	0,8 kg/t		
13.	Klorür, Cl	1100 kg/t		
14.	Fosfor toplam, P	0,2 kg/t		
1. Bölüm A1- Genel Parametreler'de, askıda katı maddeler için emisyon sınır değeri, 270 kg/t soda külü olarak belirlenmektedir. 2. Bölüm A2- İnorganik Parametreler'de, arsenik ve çinko için emisyon sınır değerleri belirlenmemektedir ancak, atıksuların arsenik ve çinko içeriği aşağıdaki gibidir: As 1,12 – 4,01 g/t soda külü (0,11 – 0,39 g/m ³ atıksu), Zn 7,71 – 29,09 g/t soda külü (0,74 – 2,80 g/m ³ atıksu). 3. Genel atıksu deşarjı hakkında Avusturya Bakanlık emrinde ise As ve Zn için aşağıda belirtilen emisyon limitleri belirlenmektedir: As – 0,1 g/m ³ ve Zn – 2,0 g/m ³ [85, EIPPCB, 2004-2005]. 4. Bu tabloda verilen rakamlar, Avusturya soda külü üretiminden deşarj edilen atıksuyun karakteristik değerleri ve soda külü üretimi hakkında Avusturya Bakanlık emrindeki emisyon sınır değerleridir.				

Tablo 2.14 Avusturya soda külü üretimi atıksu deşarjları sınırlamaları [85, EIPPCB, 2004-2005]

Almanya örneği

Almanya-Rheinberg’de denize kıyısı olmayan, 600 kt/yıl kapasiteli soda külü tesisi Almanya’da, çökeltme havuzu bulunmayan, bu nedenle soda külü tesisinden çıkan yaklaşık 2300 m³/sn debili atıksuların doğrudan, Avrupa’nın en büyük akarsularından biri olan Ren Nehri’ne verildiği tek tesistir (bakınız yukarıda 2.3.4.1 no’lu madde ve aşağıda 2.4.7.3 no’lu madde).

Almanya’nın daha düşük, yaklaşık %85 CaCO₃ içeriğine sahip kireçtaşı kullanan diğer iki soda külü tesisine (Bernburg ve Stassfurt) göre, Rheinberg soda külü tesisi çok daha yüksek, yaklaşık %95 CaCO₃ içeriğine sahip kireçtaşı kullanmaktadır [45, UBA - Germany, 2001].

Bununla beraber, çökeltilebilir maddeyi %99,5’in üzerinde verimlilikle tutmak üzere çökeltme havuzları bulunan Bernburg ve Stassfurt soda külü tesislerinin aksine, Rheinberg soda külü tesisi atıksularını, resmi izin verilen değere uygunluk için katıların kaba kısmının bir bölümünün giderimini amaçlayan bir artma işleminden sonra doğrudan Ren Nehri’ne deşarj etmektedir. Askıda katı madde ve bazı ağır metal yükünden dolayı, şirket şu anda çok daha yüksek kalitede bir başka kireçtaşı yatağını kullanmanın uygulanabilirliğini incelemektedir [85, EIPPCB, 2004-2005].

Daha uzak bir kaynaktan kireçtaşı taşımanın maliyeti yüksek olacak olsa da kireçtaşı yatağının değiştirilmesi, yeni seçilen kireçtaşı yatağının daha düşük ağır metal içeren çok yüksek kalitede yatak olması koşuluyla, çökeltme havuzları olmasa dahi, su ortamı için çok yararlı olabilecektir (bakınız 2.4.7.1 no’lu madde) [85, EIPPCB, 2004-2005].

Rheinberg soda külü tesisi atıksularının bileşim ve yükü ile ilgili mevcut 1999 yılı verileri [45, UBA - Germany, 2001], aşağıda Tablo 2.15’te sunulmaktadır. Ana sıvı atık akımı damıtma ünitesinden gelse de bu atıksular fiili olarak üç kaynaktan (ikinci kaynak, tuzlu su saflaştırma ünitesi olmak üzere) kaynaklanmaktadır ve alıcı ortama birlikte deşarj edilmektedir.

Atıksuların derişim ve yükü, Rheinberg soda külü tesisi, 1999 yılı ölçüm değerleri				
	Kontrol değerleri		1999 yılı değerleri (minimum ve maksimum)	
	Ortalama atıksu miktarı: yaklaşık 8,7 m ³ /t soda külü			
	Derişim (mg/l)	Yük (g/t soda külü)	Derişim (mg/l)	Yük (g/t soda külü)
pH			9,5 – 11,3	
KOİ	70	700	<15 – 70	120 – 510
N-NH ₄	(70)	900	4,3 – 73	40 – 600
N-NO ₂			0,11 – 0,62	
P	10		5,8 – 8,5	
Ca			37 – 51,4 (g/l)	
Cd	0,03	0,3	<0,011 – 0,034	0 – 0,31
Cl		1.2x10 ⁶	86 – 115 (g/l)	(0,7 – 1)x10 ⁶
Cr	0,5	5	0,09 – 0,18	0,8 – 1,8
Cu	0,6	6	0,11 – 0,32	0,9 – 2,4
Hg	2x10 ⁻³	0,02	(<0,2 – 0,72)x10 ⁻³	0,002 – 0,005
Ni	0,5	5	0,07 – 0,22	0,6 – 1,8
Pb	1,5	15	0,34 – 1,13	2,9 – 9,6
G _D			um 32	
G _F	8*		<32 – 48	
G _L			4 – 8	
artıklar		130	6 – 14 (g/l)	54 – 126 (kg/t)

G_D – daphnia toksisite; G_F – balık toksisite; G_L – luminesans bakteri toksisite, organizmaların %50’sinin hareketsiz veya ölü olduğu AB genotoksiste LID_{D,F,L} dirim-etkin seyreltme faktörleri, genellikle seyreltme, ile eşdeğer Almanca terimler.

* G_F – atıksuyun tuzluluğunun yol açtığı ek balık toksisite etkisinden dolayı, balık toksisite değeri 8 mg/l, orijinal değer 32 mg/l’den düzeltilmiştir .

Tablo 2.15 Almanya-Rheinberg soda külü tesisi atıksularının özellikleri [45, UBA - Germany, 2001]

2.3.4.2 Tuzlu su saflaştırması atıksuyu

Tuzlu su saflaştırması atıksuyu esas olarak, tuz yataklarının niteliğine (orijinal deniz suyundan doğal olarak gelen kalsiyum ve magnezyum iyonları) göre çeşitli oranlarda askıda çöktürülmüş CaCO_3 ve Mg(OH)_2 içeren tuzlu sudur. Bu katılar (10 – 70 kg/t soda külü), ayrı olarak arıtılabildiği gibi, katı giderim ve arıtma damıtma ünitesi sıvı atıkla birlikte bertaraf edilebilmektedir – bakınız Şekil 2.4.

Tipik derişimler, Tablo 2.16’da verilmektedir.

Bileşen	Derişim ⁽¹⁾ (% w/w)
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0 – 8
Mg(OH)_2	1 – 6
CaCO_3	5 – 15
Tuzlu su	Fark itibariyle
(1) Bu tabloda verilen rakamlar, çeşitli ölçüm veya tahmin tekniklerine dayanan yıllık ortalamaların gösterge aralıklarıdır.	

Tablo 2.16 Tuzlu su saflaştırması atığı (tipik bileşim) [33, CEFIC-ESAPA, 2004]

2.3.5 Katı atıklar

Soda külü prosesinde üretilen tipik katı atıklar, Tablo 2.17’de verilmektedir.

Atık	Miktar ⁽¹⁾ (kg/t soda külü)
Eleme ham kireçtaşı ince kısımları	30 – 300
İnert malzeme içeren söndürücü kumları	10 – 120
(1) Bu tabloda verilen rakamlar, çeşitli ölçüm veya tahmin tekniklerine dayanan yıllık ortalamaların gösterge aralıklarıdır. Not: Yukarıda verilen katı atık miktarları, soda külü tesisinden deşarj edilen atıksularda bulunan askıda katı maddeleri içermemektedir. Söz konusu katı atık miktarları yukarıda 2.3.4 no’lu maddede verilmektedir.	

Tablo 2.17 Soda külü prosesi katı atıkları [33, CEFIC-ESAPA, 2004]

2.3.5.1 Kireçtaşı ince kısımları

Kırıldıktan sonra kireçtaşı, kireç fırınında tıkanma ve yakma havasının kötü dağılımına yol açabilecek ince çakıl kısmını (0-40 mm) gidermek için bir elekten geçirilmektedir. Bu işlem, taşocağında veya bazı durumlarda, kireçtaşı çok ufalanan tip ise soda külü tesisinde yapılmalıdır. Yatağın kireçtaşı bileşimine bağlı olarak, ince kısım bileşimi, kum ve kil (SiO_2 , Al_2O_3 olarak) katışkılarıyla birlikte %85 - 97 CaCO_3 şeklindedir.

2.3.5.2 Söndürücüde geri dönüşümü sağlanamayan taş kırıntıları

Fırındaki hatalı dönüştürme reaksiyonundan dolayı bazı yanmamış taşlar kireçle birlikte söndürücüye çekilir. Kaba yanmamış taşlar, söndürücüde ayrılarak, fırına geri verilebilir. Genelde, küçük boylardaki yanmamış taşlar reddedilir ve çok ince malzeme kireçsütünde asılı halde kalarak, damıtıcıdan geçer ve damıtıcı atık sıvısıyla birlikte dışarı verilir – bakınız Şekil 2.4. Yanmamış taşlar, fırına beslenen kireçtaşında bulunan katışkıların ve silika parçalarının çoğunu içerir.

2.3.6 Eş ürünler

Solvay prosesi ile soda külü imalatı, iki ana eş ürünün (kalsiyum klorür ve rafine sodyum bikarbonat) üretilmesini sağlamaktadır.

Kalsiyum klorür, bir entegre soda külü kompleksinde üretilbildiği gibi, farklı hammaddelerden başlayarak diğer proses yolları aracılığıyla da üretilbilmektedir. Rafine sodyum bikarbonat prosesi ise hemen hemen daima soda külü kompleksine tamamen entegredir, bu nedenle aşağıda 2.3.6.2 no'lu maddede açıklanmaktadır.

2.3.6.1 Kalsiyum klorür

Damıtma ünitesi çıkış çözeltisi esas olarak çözeltide, sodyum karbonat üretimine karşılık gelen miktarlarda CaCl_2 içermektedir. Askıda katı maddeleri ve çözünmüş sodyum klorürü gidermek için bu sıvı işleme tabi tutularak saf kalsiyum klorür çözeltisi elde edilebilmektedir. Birbirini takip eden derişim adımları ile çözelti, beyaz katı sulu ince tabaka (flake) veya kürecik (prill) elde etmek amacıyla yaklaşık %78 CaCl_2 'ye kadar yoğunlaştırılır (bakınız 7.11 no'lu madde).

2.3.6.2 Rafine sodyum bikarbonat

2.3.6.2.1 Arka plan bilgileri

Rafine sodyum bikarbonat, dünyanın bütün büyük bölgelerinde üretilmektedir ve dünya genelindeki mevcut kapasitenin yaklaşık 2,4 milyon t/yıl (2002) olduğu tahmin edilmektedir – bakınız Tablo 2.18. Gelecek yıllarda öngörülen pazar büyümesi yılda %3-5'tir.

Üretim kapasitesi	AB-25	ABD	Orta ve Doğu Avrupa	Afrika ve Orta Doğu	Japon ya	Diğer	Toplam
kt/yıl	650	800	210	100	105	500	2365
%	28	34	9	4	4	21	%100

Tablo 2.18 Dünya rafine sodyum bikarbonat yıllık kapasiteleri (referans yıl: 2002) [33, CEFIC-ESAPA, 2004]

Avrupa'daki üretim tesislerinin kapasiteleri ve yerleri Tablo 2.19'da verilmektedir.

Üretici	Ülke - yer	Kapasite (kt/yıl)
Üretici A	Fransa Dombasle	120
	Almanya Rheinberg	50
	İspanya Torrelavega	120
	İtalya Rosignano	125
	Portekiz Pova	10
	Avusturya Ebensee	15
Üretici B	Bulgaristan Devnya	10
Üretici C	Birleşik Krallık Northwich	90
Üretici D	Fransa La Madeleine	20
Üretici E	Almanya Stassfurt	45
Üretici F	Polonya Inowroclaw	50
Üretici G	Türkiye Mersin	70
Üretici I	Romanya Ocna Mures	24
Üretici L ⁽¹⁾	Çek Cumhuriyeti Usti nad Labem	5
Üretici J	Bosna-Hersek Tusla	15

(1) Üretim soda külü tesisiyle birleştirilmemiştir.

Tablo 2.19 Avrupa rafine sodyum bikarbonat kapasitesi ve üreticileri (referans yıl: 2002), [33, CEFIC-ESAPA, 2004]

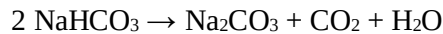
Rafine sodyum bikarbonatın çok çeşitli kullanım alanları vardır (bakınız 2.1.3 no'lu madde). AB-15 tüketim dağılımı, Tablo 2.20'de sunulmaktadır.

Uygulama	Yüzde (%)	Uygulama	Yüzde (%)
Hayvan yemi	43	Deterjan/ Temizlik maddesi	7
Kişisel bakım malzemeleri/farmasötikler	18	Yangın söndürücüler	2
Baca gazı arıtma	11	Tekstil/deri	1
Fırınlama/ gıda maddeleri	10	Diğer	8
Toplam			%100

Tablo 2.20 AB-15 rafine sodyum bikarbonat tüketimi (referans yılı: 2002) [33, CEFIC-ESAPA, 2004]

2.3.6.2.2 Proses tanımı

Rafine sodyum bikarbonat çoğunlukla, küçük miktarlarda çözünmüş sodyum bikarbonat da içerebilen bir sodyum karbonat çözeltisinden üretilmektedir. Bu çözelti iki yolla hazırlanabilmektedir. Birincisi, soda külünün suda çözülmesinden oluşmaktadır. İkincisinde, çözelti soda külü çözeltisinde asıltı olarak kaldıktan sonra, soda külü prosesinin filtrasyon adımıyla ham sodyum bikarbonatın termal ayrıştırmasının sonucudur (Şekil 2.3). İkinci durumda, termal ayrışma aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir:



Bu reaksiyon ile üretilen CO_2 , ham sodyum bikarbonat kalsinasyonu çıkış gazı ile karıştırılarak soda külü prosesinde tamamen geri kazanılmaktadır (Şekil 2.2). Hazırlanan sodyum karbonat çözeltisi, CO_2 'nin sodyum bikarbonatın çöktürülünceye kadar püskürtüldüğü bikarbonasyon kulesine gönderilmektedir. Sodyum bikarbonatın kristalleştirilmesinin (çöktürülmesinin izlediği soda külü çözünmesi, rafine NaHCO_3 ürününün saflığını sağlamaktadır:

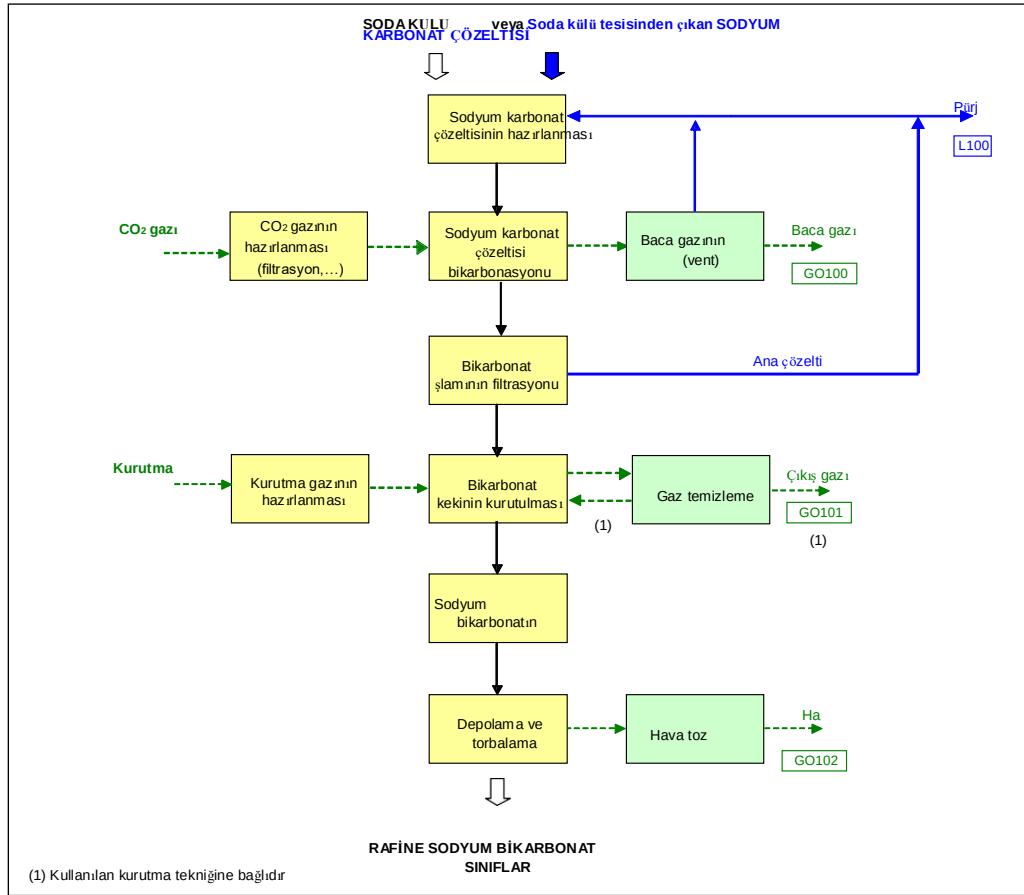


Rafine sodyum bikarbonat ünitesinin, bir soda külü tesisine bağlantısının yapılması halinde, CO_2 gazı, kireç fırını gaz fazlasından alınmaktadır.

Bikarbonat, filtrasyon/santrifüj yoluyla ana çözeltiden ayrılmaktadır. Ana çözelti, sodyum karbonat çözeltisinin hazırlanması için öncülü geri verilmektedir. Geri dönüşüm devresi pürjü, karbonat kaynağı olarak kullanılabilir (örneğin, soda külü tesisinde tuzlu su saflaştırma bölümüne gönderilebilir – bakınız Şekil 2.2).

Ayırma ünitesinden (filtrasyon/santrifüj) çıkan bikarbonat keki kurutulur (örneğin, sıcak gaz ile), elenir, sınıflandırılır, depolanır ve torbalı veya dökme ürün olarak satılır.

Rafine sodyum bikarbonat imalatına ilişkin proses şeması, Şekil 2.3'te sunulmaktadır.



Şekil 2.3 Rafine sodyum bikarbonat imalatı proses akış şeması [33, CEFIC-ESAPA, 2004]

2.3.6.2.3 Önemli çevresel etki

Gaz atıklar

Bikarbonasyon kolonlarından çıkan gaz atıklar (GO100), reaksiyonun denge sınırından dolayı bazı dönüştürülmemiş CO₂'leri içermektedir. Karbonasyon kolonlarını beslemek için fırın gazı kullanıldığında, gaz akımında bulunan CO (soda külü prosesinde olduğu gibi esas olarak inert), bikarbonasyon adımından akarak baca gazı (vent) ile birlikte, CO₂'ye dönüştürüleceği atmosfere yayılır (bakınız 2.3.3.2 no'lu madde). Bikarbonasyon sonrası salınan gazda bulunan tipik CO₂ ve CO miktarları, Tablo 2.21'de verilmektedir.

Bileşen	Miktar ⁽¹⁾ (kg/t sodyum bikarbonat)
CO ₂	130 – 290
CO	3 – 25
(1) Bu tabloda verilen rakamlar, çeşitli ölçüm veya tahmin tekniklerine dayanan yıllık ortalamaların gösterge aralıklarıdır.	

Tablo 2.21 Bikarbonasyon kolonlarından çıkan, kireç fırın gazı ile birlikte püskürtülen baca gazı (vent) [33, CEFIC-ESAPA, 2004]

Kullanılan kurutma tekniğine bağlı olarak, kurutuculardan çıkan gaz, salınmadan (GO101) veya dönüşümü sağlanmadan önce temizlenir.

Sıvı atıklar

Bikarbonat tesisinin bir soda külü tesisinin yakınında yer alması halinde, herhangi bir geri dönüşüm devresi (LO100) pürjü, örneğin tuzlu saflaştırma bölümünde, bikarbonat prosesinde herhangi bir sıvı atıksu proses akımı kalmayacak şekilde geri kazanılmaktadır.

Soda külü tesisiyle entegrasyon

Rafine sodyum bikarbonat tesisleri genelde, soda külü tesisiyle entegredir (bakınız Şekil 1.15 ve Şekil 2.3). AB-25'te entegrasyon derecesi oldukça yüksektir. Mevcut durumda, toplam 14 soda külü üretim tesisinin 10'u rafine sodyum bikarbonat üretimi gerçekleştirmektedir.

Bununla beraber, soda külü kapasitesi bakımından rafine sodyum bikarbonat tesislerinin büyüklüğü değişmekte olup, en küçüğü toplam tesis veriminin yalnızca %3-4'ü, en büyüğü %17'sini oluşturmaktadır.

Bir ton rafine sodyum bikarbonat üretimi için yaklaşık 0,7 ton ham soda külü ve reaksiyon ve tesis konfigürasyonu dengesinden dolayı CO₂ gaz derişimi, CO₂ dönüştürüm oranına bağı olarak 1,1 tona kadar %40 CO₂ gazı [33, CEFIC-ESAPA, 2004] kullanılmaktadır. Bir ton NaHCO₃ üretimi için ortalama 550 kg kadar %100 CO₂ kullanıldığı, bunun içinde 260 kg CO₂'nin ürün tarafından tutulduğu, 290 kg CO₂'nin ise atmosfere salındığı kabul edilmektedir.

2.3.7 Soda külü üretiminde enerji yönetimi

Soda külü imalatının önemli bir yönünü, bu imalatın, elektrik, termal ve mekanik olmak üzere farklı formlardaki enerji ihtiyacı oluşturmaktadır. Prosesin geliştirilmesi sırasında, enerji tüketiminin azaltılması ve kullanılan ana yakıtların dönüşüm verimliliğinin iyileştirilmesi için oldukça titiz davranılmıştır. Bu iyileştirmeler, ana yakıtların tüketiminin ve bunların yakılmasından kaynaklanan emisyonların azaltılması yoluyla çevre üzerinde olumlu bir etkisi yaratmıştır [33, CEFIC-ESAPA, 2004].

Tasarımın ilk aşamalarında, soda külü tesisinin bir son kademe kondenser olarak hareket ettiğini akılda tutarak, genel buhar ve elektrik üretim verimliliğini iyileştirmek için, birincil enerji kullanımı alanında, kombine ısı ve güç (CHP) sisteminin uygulanabilirliğinin doğrulanmasına ihtiyaç olduğu unutulmamalıdır [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [86, The Council of the EU, 2004].

Tesisin kendi içinde, sıcak akışkanlar için ısı eşanjörleri ve genleşme kapları (flash vessel) aracılığıyla farklı termal seviyelerde akışlar arasında enerji transferi yoluyla enerji kayıplarının en aza indirilmesi desteklenmektedir.

2.3.7.1 Ana yakıtların enerji dönüştürümü

Solvay prosesi, büyük bölümü, amonyak geri kazanımı için doğrudan proses sıvılarına enjekte edilen düşük basınçlı buhar (<5 bar abs) olarak kullanılan (buhar sıyırma) büyük miktarlarda buhara ihtiyaç duymaktadır. Bu nedenle, soda külü tesisindeki turbojeneratör setinde buhar basıncını azaltarak elektrik üretim sisteminin dahil edilmesi (ana yakıtın yakılmasından düşük enerji seviyesindeki nihai kullanımına kadar enerji dönüştürüm prosesi içine) mantıklı olmaktadır. Dolayısıyla, türbinlerden çıkan buharın tamamı proseste kullanıldığı için oldukça yüksek verimlilik seviyesinde (yaklaşık %90) buhar kojenerasyonu ile birlikte elektrik üretimi gerçekleştirilmektedir.

Enerji tüketiminin azaltılması kaygısı bazı işletmecilerin prosesin, sodyum bikarbonat ayırıştırması veya yoğun soda külü elde etmek için sodyum monohidrat kurutması gibi yalnızca termal girdilere ihtiyaç duyulan diğer bölümlerinde yakıtların doğrudan kullanımını terk etmelerine yol açmıştır. Bunun yerine, buhar formunda termal girdiler tercih edilmiştir.

Birincil enerji kullanımının verimliliğinin iyileştirilmesiyle, soda külü komplekslerine, tercihen gaz türbinleriyle birlikte kojenerasyon üniteleri tesis edilmiştir. CHP sistemleri, normalde soda külü tesisinin ihtiyaçlarını aşan büyük miktarlarda elektrik üretmektedir, bu nedenle, ulusal elektrik şebekesini beslemektedir [33, CEFIC-ESAPA, 2004].

Büyük miktarlarda üretilen, özellikle düşük enerji içerikli buharı kullanma olanağı, soda külü sanayisini, CHP sistemlerinin tesisi için ideal sektör haline getirmektedir. Bu, soda külü üretiminin genel enerji verimliliğinde artış sağlamaktadır.

2.3.7.2 Prosesin enerji tasarrufu

Soda külü prosesinde enerji tasarrufu iki şekilde sağlanmaktadır: ısı geri kazanımı, enerji tüketiminin en aza indirilmesi [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [41, Solvay S.A., 2003], [91, Takuji Miyata, 1983], [13, EIPPCB, 2000], [39, S. Leszczynski ve ark, 1978], [73, G.V. Ellis, 1979].

2.3.7.2.1 Isı geri kazanımı

Proses tarihi boyunca, farklı termal seviyelerde prostesten geçen gaz ve sıvı akımlarındaki enerjinin kullanımını optimize ederek ısı geri kazanımı kademeli olarak iyileştirilmiştir. Düşük nitelikli ısı, aşağıdaki gibi farklı akımların ön ısıtmasında kullanılmaktadır:

- Saflaştırma verimliliğini iyileştirmek için tuzlu su saflaştırmasına giren ham tuzlu su
- Kireçsütü üretimi için kullanılan ham su
- Kazan besleme suyu
- Filtrasyondan damıtma yoluyla amonyak geri kazanımına ana çözelti

Damıtma ve tuz üretimi gibi herhangi bir buharlaştırma ünitesi için kullanılabilir düşük basınçlı buhar üretimi için damıtma çözeltisinin vakum buharlaştırması kullanılabilmektedir.

2.3.7.2.2 Enerjinin en aza indirilmesi

Enerji kullanımının en aza indirilmesi ile ilgili olarak aşağıdaki önlemler değerlendirilebilmektedir:

- Kireçtaşı yakma işleminin dikkatli kontrolü ve doğru hammadde seçimi, bu işlemde birincil enerji kullanımının azaltılmasını sağlar.
- Dağınık kontrol sistemlerinin tesisi yoluyla proses kontrolünün iyileştirilmesi
- Ayırıştırması için enerji ihtiyacını en aza indirmek amacıyla, kalsinasyon öncesinde santrifüj yoluyla ham bikarbonatın su içeriğinin azaltılması
- Karşı basınçlı buharlaştırma (örneğin kalsiyum klorür çözeltileri)
- Yedek makinenin enerji yönetimi
- Ekipman izolasyonu, kondensatör kontrolü ve enerji kayıplarının ortadan kaldırılması

Bir soda külü tesisinin yukarıdaki kuralları uygulayarak elde ettiği enerji tüketimi, Tablo 2.22’de verilmektedir. Ayrıca 2.3 no’lu madde ve özellikle Tablo 2.11’e bakınız.

Enerji	GJ/t soda külü (yoğun) ⁽³⁾
Yakıtlar (kireç fırını) ⁽²⁾	2,2 – 2,8
Yakıtlar (soda külü) ⁽¹⁾ , Elektrik dahil	7,5 – 10,8 0,18 – 0,47 (50 – 130 kWh/t soda külü)

(1) Kireç fırınlarına ilişkin yakıtlar olmaksızın proses ihtiyaçları (mekanik ve termal güç) için elektrik enerjisi ve ana yakıtları (gaz, kömür, fuel oil) içerir, bunlardan, hafif soda külünü yoğun soda külüne dönüştürmek üzere yoğunlaştırma için gereken enerji yaklaşık 0,9 GJ/t soda külüdür [39, S. Leszczynski ve ark., 1978]

(2) Yakıt tüketimi, dikey şaftlı tip, kireçtaşı kalsinasyonu ile ilgili kısıtları yerine getiren bir fırınla ilgilidir.

(3) Bu tabloda verilen rakamlar, çeşitli ölçüm veya tahmin tekniklerine dayanan yıllık ortalamaların gösterge aralıklarıdır.

Tablo 2.22 Soda külü üretiminde enerji tüketim aralıkları [33, CEFIC-ESAPA, 2004]

Yukarıda belirtilen önlemlerin her birinin uygulanabilirliği, uygulama ile ilgili ekonomik etkenlere bağlıdır (ayrıca bakınız 2.4.5 no’lu madde).

2.3.8 Havaya verilen emisyonların yönetimi

Nokta kaynaklardan atmosfere verilen ana hava emisyonlarının dört kaynağı bulunmaktadır: kireç fırınları fazla gazı, sodyum karbonat üretimi, yoğun soda külü üretimi, hafif ve yoğun soda külü taşınması ve depolanması [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [41, Solvay S.A., 2003], [39, S. Leszczynski ve ark, 1978].

Gaz atıklar, aşağıda belirtilen ana proses adımlarında üretilmektedir (ayırac içinde verilen adlar, Şekil 2.2'deki ilgili akımların adlarını belirtmektedir):

- Kireçtaşı kalsinasyonu (GO1)
- Ham bikarbonatın çöktürülmesi (GO2)
- Bikarbonat filtrasyonu (GO3)
- Yoğun soda külü üretimi (GO5)
- Hafif soda (GO6) ve yoğun soda (GO7) depolanması

Kireç söndürme işleminden çıkan gaz emisyonlar (GO4), önemsizdir.

2.3.8.1 Kireçtaşı kalsinasyonu

Sodyum karbonat molekülü oluşumu için gereken CO_2 , kireçtaşıda bulunan CaCO_3 'ten kaynaklanmaktadır. Teorik olarak, Solvay prosesinde, CO_2 dengesi stokiyometrik olarak nötrdür. Belli bir “fazla” gereklidir ve bu miktar, CaCO_3 ayrıştırması için gereken enerjiyi veren yakıtın yanma gazlarından kaynaklanan CO_2 ile sağlanmaktadır.

Kireçtaşı kalsinasyonu hem CaO hem CO_2 üretir ve proses gazındaki oksijen en aza indirerek CO_2 içeriğini en yüksek miktara ulaştıracak şekilde tasarlanır. Bir konvansiyonel amonyak soda prosesi, teorik olarak ihtiyaç duyulandan yaklaşık % 30 - 80 daha fazla CO_2 üretmektedir ve üretilen CO_2 'nin bir bölümünün atmosfere verilmesi gerekmektedir (Şekil 2.2'de GO1 akımı).

Atmosfere verilmeden önce, fırın gazı temizlenebilmekte ve genellikle aynı anda yıkama kulelerinde soğutulabilmektedir.

Kireç fırınlarının işletiminde, üretilen CO_2 gazı ile ilgili iki faktör dikkate alınacaktır: üretilen gaz miktarı ve bu gazın bileşimi.

2.3.8.1.1 Üretilen kireç fırını gazı miktarı

Normal koşullarda, fırının işletimi, damıtma aşamasında amonyak geri kazanımı için gereken kireç miktarına dayalıdır. Soda külü üretimi için normalde gerekenden fazla CO_2 üretildiğinden, herhangi bir fazla kireç fırını gazı, havaya verilmeden önce toz giderme işlemine tabi tutulabilmektedir. Bileşimi değişmediğinden, fazla CO_2 gazı, rafine sodyum bikarbonat üretiminde kullanılabilen, böylece gaz kullanımı büyük oranda azaltılabilmektedir.

Alternatif olarak, kuru malzeme olarak tozu toplamak için gaz temizleme sistemleri (torba filtreler) de kullanılabilir. Kuru temizliğin kullanılması halinde, artık malzeme, kireçtaşı, kireç ve karbon (kok) içeren ince partiküllerden oluşmaktadır. Bu malzeme ayrı olarak toplanabilmekte ve ileri işleme tabi tutulmadan bertaraf edilebilmektedir. Bununla beraber, bu şekilde gaz temizleme işlemi yapılması güç bir işlemdir zira kireç fırını gazı filtre ortamı için sıcak olabilmektedir (yangın tehlikesi).

Temizlik sonrasında kireç fırınlarından çıkan gaz atıklarındaki (Şekil 2.2'de GO1 akımı) tipik CO_2 , CO ve toz miktarları Tablo 2.23'te verilmektedir. Bu miktarlara, kireçtaşının yakılması için kullanılan havada bulunan azot başta olmak üzere, inert bileşenler dahil değildir.

Bileşen	Miktar ⁽²⁾ (kg/t soda külü)
CO ₂	200 ⁽¹⁾ – 300
CO	0 – 8
Toz	0,1 – 0,2
(1) Rafine sodyum bikarbonat tesisi faal iken değerler büyük ölçüde düşmektedir. (2) Bu tabloda verilen rakamlar, çeşitli ölçüm veya tahmin tekniklerine dayanan yıllık ortalamaların gösterge aralıklarıdır.	

Tablo 2.23 Temizlik sonrası kireç fırınları baca gazı (vent) [33, CEFIC-ESAPA, 2004]

2.3.8.1.2 Kireç fırını gazının bileşimi

Çeşitli yakıtlar kullanılabilir ancak, gazın proseste bir ayıraç olarak kullanıldığı bir soda külü tesisi söz konusu olduğunda, CO₂ derişimi mümkün olduğunca yüksek olmak durumundadır. Bu, gaz yakıtlardan ziyade katı yakıtlar kullanılarak en yüksek miktara çıkarılmaktadır. Kireçtaşı kalsinasyonundan kaynaklanan tipik gaz bileşimi aralığı, Tablo 2.24'te verilmektedir.

Bileşen	Miktar oranı ⁽¹⁾ (%)
N ₂	yaklaşık 60
CO ₂	36 – 40 ⁽²⁾
CO	0,5 – 2
O ₂	0,5 – 2
(1) Bu tabloda verilen rakamlar, çeşitli ölçüm veya tahmin tekniklerine dayanan yıllık ortalamaların gösterge aralıklarıdır. (2) Kireç fırını gazında elde edilebilir CO ₂ derişimi, hedef aralık %40-42 olmak üzere, %36 – 42 aralığındadır (bakınız 2.4.4 no'lu madde).	

Tablo 2.24 Kireçtaşı kalsinasyonu tipik gaz bileşimi [33, CEFIC-ESAPA, 2004]

Kireç fırını işletim parametreleri yalnızca normalde CO₂ içeriğini artırmak için yanma prosesleriyle ilişkilendirilecek fazla hava miktarının azaltılmasını değil aynı zamanda, CO üretimini en aza indirmek için yakıt debisinin ayarlanmasını gerektirmektedir. Bu, kireç fırınının termal verimliliğinin en yükseğe çıkarılması ve işletim maliyetlerinin önlenmesine yardımcı olmaktadır. Fırın gazının CO içeriği doğrudan yönetilebilir değildir ve kireç yükü, yakıt kalitesi ve kireçtaşının bileşimine bağlıdır. Dikey şaftlı fırında kireç tutma süresi, 24 - 48 saat aralığındadır.

Fırın gazının bileşenlerini oluşturan NO_x ve SO_x, proses tarafından doğrudan kontrol edilebilir değildir. NO_x derişimi, fırın işletim sıcaklıklarıyla sınırlanırken, SO_x derişimi, kireçle oto-saflaştırma reaksiyonu ile kontrol edilmektedir. Bu gaz bileşenler esas olarak proses boyunca inertir ve soda külü tesisinden, gazın azot içeriğiyle birlikte çıkmaktadır (bakınız yukarıda 2.3.3.3 ve 2.3.3.4 no'lu madde).

Kireç fırınlarından kaynaklanan SO₂ atmosferik emisyonları, yakıt (kok) ve kireçtaşındaki kükürt derişimine bağlıdır. Üretilen küçük miktarda SO₂, CaO ve CaCO₃ tarafından CaSO₄ formunda sabitlenmektedir (oto-saflaştırma).

Not:

Burada Çimento ve Kireç İmalat Sanayileri MET-REF'ine doğrudan atıf yapılamamaktadır zira soda külü sanayisinde kullanılan tek başına işletme kontrol ve kullanımındaki kireç fırınları, Çimento ve Kireç (CL) MET-REF'ine dahil edilmemiştir. Ayrıca, çimento ve kireç (CL) sanayisinde kireç üretiminde ve soda külü sanayisinde CO₂ ve kireç üretiminde birçok belirgin farklılık vardır, örneğin: hem CO₂ hem kirecin soda külü prosesi ardında yalnızca işletme tarafından kullanılması (pazar kireç üretiminde bu durum söz konusu değildir), kireç sanayisinde farklı yakıtlar ve soda külü sanayisinde genelde kok kullanılması, fırının farklı sıcaklık profilleri (genelde soda külü fırınında düşük ve çok daha dar sıcaklık aralığı), kullanılan fazla havadaki büyük farklılık (prensip, soda külü fırınında herhangi bir fazla hava yoktur), soda külü fırınından çok daha yüksek CO₂ derişimi kaynaklanması, kireç sanayisindeki fırın başına çok daha yüksek enerji yoğunluğu ve termal girdilerdendir.

2.3.8.2 Ham sodyum bikarbonatın çöktürülmesi

Etkin amonyaklı tuzlu su karbonasyonu, karbon dioksit “fazlası” gerektirmektedir. Reaksiyona girmeyen CO₂, proseste kullanılan fırın gazından kaynaklanan inert azot ve CO ile birlikte kolonlardan geçmektedir. Bununla beraber, amonyaklı tuzlu su içinden inert gazlar ve reaksiyona girmeyen gazların akışı, amonyağın toplanmasına yol açar, bu nedenle, son yıkama aşaması esas olarak amonyağı giderecek ve atmosfere verilmesini önlemek için prosese geri verecek şekilde tasarlanmaktadır.

Karbonasyon kolonları çıkış gazı (GO₂ akımı), NH₃ ve olasılıkla H₂S'nin geri kazanımı ve bunların besleme tuzlu suyu aracılığıyla prosese geri verilmesi için paket veya levha yıkayıcıda tuzlu su ile birlikte bir temizlik prosesine tabi tutulmaktadır. Yıkayıcılar, emisyonları en aza indirmek için bir isteğe bağlı son sulu yıkama bölümüne sahip olabilmektedir. Bu ekipman tipi, prosesin belirli ihtiyaçlarını karşılamak ve değerli hammaddelerin etkin şekilde işleme yeniden sokulmasını sağlamak üzere tasarlanmıştır.

Farklı tesisler ve yerler arasında münferit yıkayıcıların ayrıntıları değişiklik göstermektedir. Yıkayıcıların çoğunda, vent'teki amonyak derişimleri yaklaşık %100 absorpsiyon verimliliğini gösteren 50 mg NH₃/Nm³ (yıllık ortalama) veya altı olmak üzere yüksek amonyak geri kazanım verimliliği sağlanmaktadır [33, CEFIC-ESAPA, 2004] – ayrıca bakınız 2.3.3.5 no'lu madde. Bununla beraber, CO₂ fanı (gaz kompresörleri) çıkışında ve karbonasyon kolonları girişinde basıncı artırmamak, dolayısıyla toplam enerji tüketimini en aza indirmek için, bu ünitelerde basınç düşümünün en aza indirilmesi gerekmektedir. Proses boyunca neredeyse inert olduğundan CO emisyonları etkin bir şekilde kontrol edilemezdir.

Temizlik sonrasında karbonasyon kolonlarından çıkan gazdaki, gelişmiş azaltım teknikleriyle elde edilen tipik CO₂, CO ve NH₃ miktarları Tablo 2.25'te verilmektedir.

Bileşen	Miktar ⁽¹⁾ (kg/t soda külü)
CO ₂	40 – 100
CO	4 – 12
NH ₃	0,01 – 0,6
(1) Bu tabloda verilen rakamlar, çeşitli ölçüm veya tahmin tekniklerine dayanan yıllık ortalamaların gösterge aralıklarıdır.	

Tablo 2.25 Temizlik sonrası kolon bölümü baca gazı (vent)
[33, CEFIC-ESAPA, 2004]

Yukarıda ele alınan CO₂ emisyonu azaltımının potansiyeliyle ilgili olarak, soda külü prosesinin genel dengesi dikkate alınmak zorundadır zira fırınlar, ilgili CO₂ fazlası ile birlikte damıtma aşamasında amonyum klorür ayrıştırması için yeterli miktarda kireç üretmek üzere çalıştırılmaktadır. Bu nedenle, karbonasyon kulelerinden çıkan CO₂'nin herhangi bir azaltımı, kireç fırınları bölümünde artan CO₂ kullanımıyla dengelenmek durumunda kalacaktır.

2.3.8.3 Bikarbonat filtrasyonu

Ham sodyum bikarbonatın vakum filtrasyonundan çıkan amonyak içeren hava (Şekil 2.2’de GO3 akımı), NH₃’ün geri geri kazanımı ve amonyağın prosesi geri verilmesi için bir yıkama kulesinde tuzlu su ile birlikte bir temizlik prosesinden geçmektedir – ayrıca bakınız 2.3.3.5 no’lu madde. Tasarım, karbonasyon kolonları gazlarının yıkanması için kullanılan tasarıma çok benzerdir.

Temizlik sonrası filtre havasında bulunan tipik CO₂ ve NH₃ miktarları, Tablo 2.26’da verilmektedir.

Bileşen	Miktar ⁽¹⁾ (kg/t soda külü)
CO ₂	2 – 4
NH ₃	0,005 – 0,3
(1) Bu tabloda verilen rakamlar, çeşitli ölçüm veya tahmin tekniklerine dayanan yıllık ortalamaların gösterge aralıklarıdır.	

Tablo 2.26 Yıkama sonrası filtre gazı [33, CEFIC-ESAPA, 2004]

2.3.8.4 Yoğun soda külü üretimi

Yoğun soda külü kurutucuları çıkış suyu buharı (Şekil 2.2’de GI5 akımı), buharda bulunan soda külü partiküllerinin giderimi ve üretim prosesinde kullanmak üzere bu sodalı suyun geri kazanımı için bir paket veya sprey yıkayıcı aracılığıyla su ile temizlenmektedir. Temizlenen buhar akımı (GO5), hava ve su buharı karışımıdır. Kalsinasyonun, buhar ısıtmalı döner kalsinatörden ziyade akışkan yataklarında gerçekleştirildiği durumlarda ilave gaz temizleme işlemi gerekebilmektedir.

Yukarıda belirtildiği gibi, hafif soda külünü yoğun soda külüne dönüştürmek amacıyla yoğunlaştırma için gereken ilave enerji yaklaşık 0,9 GJ/t soda külüdür [39, S. Leszczynski ve ark., 1978].

2.3.8.5 Hafif ve yoğun soda külü taşınması ve depolanması

Hafif ve yoğun soda külü, toz giderme sistemleri bulunan, ürünleri kuru tutan ve atmosfere toz emisyonlarını önleyen büyük silolarda depolanmaktadır.

Toz emisyonları esas olarak, hammadde ve son ürünlerin taşınması (konveyörler, asansörler, hava kilitli valfler, vb. ile) ve soda külünün depolanması sırasında, çeşitli ekipman parçalarından geçen cebri hava akışında ince malzeme kaldığı zaman ortaya çıkmaktadır. Toz giderimine ihtiyaç duyan yüksek miktarda gaz akışları genelde çok büyük özel ekipmanlar gerektirmektedir. Genelde soda külü prosesinde, tozu baca gazından (vent) ayırmak için yüksek verimlilikli torba filtreler kullanılmaktadır ancak, 50 mg/Nm³ değerinin çok daha altında toz emisyon değerleri verebilecek çok sayıda azaltım tekniği kullanılabilecektir [33, CEFIC-ESAPA, 2004]. Avusturya ve Hollanda tarafından bildirilen toz emisyonları, ürün (ayrıca bakınız 2.3.3.1 no’lu madde) ve kullanılabilir teknolojiye bağlı olarak 5 – 20 mg/Nm³ arasındadır.

2.3.9 Suya verilen emisyonların azaltılması için uygulanan önlemler

Ağır inorganik kimya sanayisi sektöründe yaygın olarak kullanılan, suya verilen emisyonların azaltılması için uygulanan önlemler, soda külü sanayisi için de geçerlidir [6, CEFIC, 2002], [13, EIPPCB, 2000], [31, R. N. Shreve, 1945], [48, W. Buchner ve ark., 1989], [78, World Bank, 1991].

Bununla beraber, soda külü sanayisinde suya verilen emisyonların azaltılması için kullanılan, aşağıda tanımlanan önlem ve tekniklerden bazılarının özellikle Solvay prosesi, büyük kapasiteli soda külü tesislerinde kullanılan hammaddeler ve soda külü sanayisinde karşılaşılan önemli çevre sorunlarıyla başa çıkmak için yerel olarak kullanılabilir altyapı için olduğunun altını çizmek gerekir [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [41, Solvay S.A., 2003], [39, S. Leszczynski ve ark., 1978], [45, UBA Almanya, 2001].

2.3.9.1 Amonyak

Damıtma, amonyak geri kazanımı ve proses içinde resirkülasyonu için birincil azaltım tekniğidir. Damıtma bölümü amonyak geri kazanımı, aşağıda belirtilen iki yolla gerçekleştirilmektedir:

- İlk olarak, filtrasyondan çıkan ana çözelti (amonyum klorür çözeltisi) ile güçlü alkali (kireçsütü) arasındaki kimyasal reaksiyon ve bunu izleyen
- Serbest bırakılan amonyağın buhar sıyırması.

Kullanılan güçlü alkali, aynı zamanda kalsine kireçtaşının tüm inertlerini ve ayrıştırılmayan kireçtaşının ince kısımlarını ve fırınlarda CO₂ üretim prosesinde kullanılan karbon kaynağından (genellikle kok) çıkan kül kalıntılarını içeren Ca(OH)₂ asıltısıdır.

Damıtmanın kimyasal reaksiyon aşamasında, ana çözeltideki sülfat iyonları varlığından dolayı, çok sayıda farklı karmaşık formda kalsiyum sülfat kristalleşmesi gözlemlenmektedir. Kalsiyum sülfat, reaksiyon koşulları, tutma süresi, vb.ye bağlı olarak, askıda kristaller veya çökelmiş kabuk olarak görülebilmektedir.

Bu reaksiyon, ardıl ekipmanında daha fazla kireçlenme gerçekleşmesine izin vermemek için yerinde iyi kristalleşme sağlayacak yeterli kalış süresine ihtiyaç duymaktadır. Yalnızca kimyasal reaksiyon tutma süresinden sonra, serbest bırakılan amonyak etkin bir şekilde buharla sıyrılabilen ve prosese geri verilebilmektedir.

Arka arkaya gerçekleştirilen ünite işlemleri, sıcak klorür, yüksek alkalinite ve askıda katı maddelerle yüklü, kireçlenmeye yol açan sıvıların işleme tabi tutulmasını içermektedir. Yıllar içinde, kullanılan teknikler, reaksiyon bileşenleri arasında iyi bir temas sağlarken ve katı yüküne rağmen amonyağın uygun sıyırmasını gerçekleştirirken, sıvıları çok yüksek debilerde (örneğin, 500 kt/yıl kapasiteli soda külü tesisi için yaklaşık 570 m³/s) işleme tabi tutacak şekilde ince ayardan geçirilmiştir.

Amonyak geri kazanım verimliliği sonsuza dek artırılamaz zira fizikokimyasal denge yasalarına tabidir. Amonyak geri kazanım verimliliğindeki herhangi bir artış, teknik ve ekonomik olarak sürdürülebilir olmayacak muazzam boyutta ilave buhar miktarı gerektirecektir. Damıtmada, amonyağı çözeltiden sıyırmak için düşük basınçlı buhar kullanılmaktadır. Damıtıcı atığında kalan amonyak miktarı, tüketilen buhar miktarıyla ilgili olmaktadır. Kullanılan buhar miktarı arttıkça, damıtıcıdan çıkan sıvıdaki amonyak derişimi azalmaktadır. Fizikokimyasal denge ile ilgili teorik sınırlamalar, ısı ve kütle transfer kısıtları ve hidrodinamik koşullardan dolayı, buhar tüketimi ile amonyak derişimi arasındaki ilişki, sonuçmaz (asimptotik) bir ilişkidir. Bu nedenle, kullanılan enerji miktarının artırılmasının, üretimi sırasında yayılan CO₂ miktarını daha da artırması için, buhar miktarının artırılması, enerjinin korunması ve en aza indirilmesi hedefiyle dengelenmek zorundadır.

Yukarıda açıklanan güçlü koşullara rağmen, modern ve yeterli ekipmanla ve ekonomik olarak sürdürülebilir kalma hedefiyle, yıllık ortalama amonyak kayıplarının 0,9 kg N-NH₃/t soda külü (üretilen soda külü tonu başına yaklaşık 1,1 kg NH₃) kadar düşük tutulmasının mümkün olduğu sonucuna varılabilmektedir [33, CEFIC-ESAPA, 2004].

Eski ekipmanla bu koşulların sağlanamayabileceği ve bu ekipmanları değiştirmenin ekonomik olarak uygulanabilir olamayabileceğinin altını çizmek gerekir [33, CEFIC-ESAPA, 2004]. Diğer taraftan, Almanya, düşük soda kayıpları, bir başka ifadeyle 0,5 kg N-NH₃/t soda külü, bildirmektedir [85, EIPPCB, 2004-2005] ve elde edilebilir minimum seviye, 0,23 kg N-NH₃/t soda külü olarak tahmin edilmektedir [33, CEFIC-ESAPA, 2004].

Bu nedenle, her bir durumda, amonyak kayıplarını mümkün olan en düşük seviyede indirmek için, damıtma ünitesi modernizasyonu ve/veya proses kontrolü iyileştirmesinin hedeflendiği bir projenin teknoekonomik uygulanabilirliğinin değerlendirilmesine yönelik yapılabilirlik analizinin gerçekleştirilmesi gerekmektedir.

Enerji gereksinimleri bakımından, düşük basınçlı (1- 3 bar) basınçlı buharla sıyırma, birincil enerjinin akılcı ve uygun kullanımına olumlu katkıda bulunmaktadır. Bu, kombine ısı ve güç (CHP) sistemlerindeki yerleşik temel yüksek verimlilik kavramıdır.

CHP sistemini içeren konfigürasyon damıtmanın uygun biçimde, soda külü tesisinin belirli yeri ve ekipman düzenlemesine bağlı olarak, çeşitli buhar akımlarını kullanacak şekilde son kademe kondenser olarak çalışmasını sağlamaktadır.

Yüksek amonyak geri kazanım oranları, prosesin ileri otomatik kontrolünü ayrıca, kullanılan hammaddelerin kalitesinin uyumlu bir şekilde kontrolünü gerektirmektedir.

2.3.9.2 Askıda katı maddeler

Amonyakın sıyırılmasından sonra, damıtıcıdan çıkan sıvı, sönmüş kireçten kaynaklananların bir kombinasyonu (genellikle kireçsütü aracılığıyla), kireçsütü ile NH_4Cl içeren sıvıdan dışarı salınmayan (%95'in üzerinde bir geri kazanım oranına rağmen) artık CO_2 arasındaki reaksiyonla oluşan bir miktar CaCO_3 ve giren tuzlu sudaki sülfat iyonlarından çöktürülmüş kalsiyum sülfattan oluşan katıları içermektedir.

Bu katı maddenin toplam miktarı ve bileşimi, hammaddelerin, bir başka ifadeyle kireçtaşı ve tuzlu, bileşimine bağlı olmaktadır. Bunlar esas olarak CaCO_3 , CaSO_4 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, silika ve alumina bileşenleri ile NH_4Cl 'nin etkin ayrıştırmasını gerçekleştirmek için gereken reaktif "fazla"ya karşılık gelen küçük miktarda kireçten oluşmaktadır. Damıtma atıksuyundaki katı bileşeni, üretilen 90 - 700 kg/t soda külü aralığındadır (yıllık ortalama için bakınız 2.3.4.1 no'lu madde, Tablo 2.13).

Askıda katı maddeler için atık işlemi türü, yerel koşullara bağlıdır. Soda külü prosesinde üretilen katıları giderecek şekilde herhangi bir azaltım tekniği bulunmamaktadır, bu nedenle, çevresel etki, çapraz ortam etkilerinin analizini gerektirmektedir. İki temel teknik kullanılmaktadır:

- Tam dispersiyon (olasılıkla daha önce gerçekleştirilen kaba askıda katı maddeleri ayırma işlemiyle birlikte)
- Katıların ayrılması ve depolanması ve sıvı dispersiyonu

Solvay prosesinin gelişim tarihi boyunca, katılar, alternatif kullanımları bulmak için araştırma ve test konusu olmuştur. Dolgu malzemesi ve potansiyel yol yapım malzemeleri olarak yapımda (blok ve çimento imalatı için) ayrıca, toprak koşullandırıcı ve asitlik düzenleyiciler olarak tarım uygulamalarında kullanım dahil çeşitli sektörler incelenmiştir. Uzun süreli uygulanabilir bir alternatif sağlama girişimleri başarısız kalmış, malzemenin klorür içeriği ve fiziksel özellikleri bu konudaki başlıca kısıtlamaları oluşturmuştur. Ayrıca, bileşiminin değişkenliği, sabit malzeme kalitesini garanti etmemekte, bu durum diğer daha hazır işlenmiş malzemelerin bolca bulunduğu düşük değerli uygulamalarda kullanımını kısıtlamaktadır.

2.3.10 Suya verilen emisyonların yönetimi

Atıksu deşarjı yönetimi, bir üretim tesisinden diğerine önemli farklılıkların olduğu bir çevre faaliyetidir [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [41, Solvay S.A., 2003], [45, UBA - Germany, 2001], [53, EIPPCB, 2004], [39, S. Leszczynski ve ark., 1978].

Soğutma suyu dışında, soda külü tesisleri atıksuları, askıda katı maddeler ve çözünmüş tuzların çok yüksek derişimi ayrıca, yüksek sıcaklık ve yüksek alkalinite ile nitelendirilmektedir. Bu katılar ve tuzlar, kimyasal reaksiyona girmeyen kireçtaşları, doğal tuzlar ve kok küllerinden oluşmaktadır – bakınız aşağıda 2.4.7 no'lu madde ve Şekil 2.4 .

Askıda katı maddeler ve çözünmüş tuzlar üç farklı proses adımından kaynaklanmaktadır (ayırar içinde verilen adlar, Şekil 2.2'deki ilgili akımların adlarını belirtmektedir):

- Tuzlu su saflaştırması (L01)
- Amonyak geri kazanımı (L02)
- Kireçtaşı kalsinasyonundan (L03) kaynaklanan CO₂ gazının temizlenmesi; bunun askıda katı maddelerin dengesine katkısı önemsizdir.

Çoğu üretim tesisinde, tuzlu su saflaştırması atığı, damıtma ünitesi atığıyla birlikte deşarj edilmektedir. Tuzlu su saflaştırması ürünlerinin kullanım olanakları, 2.3.10.4.3 no'lu maddede belirtilmektedir. Tipik bileşim, hammaddenin kalitesine göre değişmektedir. Üretim tesislerinin coğrafi konumu ve yerel düzenleyici otoritelerin gerekliliklerine göre farklı işlem planları geliştirilmiştir.

Sıvı atık işlemi ile ilgili aşağıdaki seçenekler mevcuttur:

- Ham atığın, katıların bir kısmının kısmi giderimi gerçekleştirilerek veya gerçekleştirilmeden ve ön pH ayarı yapılarak veya bu ayar yapılmadan doğrudan deşarjı
- Atıksuyun, askıda katı maddelerin (bu malzemenin muhtemel yeniden kullanımı için bakınız 2.3.10.4.2 no'lu madde) gideriminden sonra ve ön pH ayarı yapılarak veya bu ayar yapılmadan dolayı deşarjı
- CaCl₂, vb. gibi yan ürünlerin üretimi için ileri işlem (bakınız 2.3.10.4.1 no'lu madde).

Soda külü tesisi ve hammadde yataklarının yerine bağlı olarak, tam dispersiyon ve/veya depolama/dispersiyon (askıda katı maddelerin ayrılması ve sıvı dispersiyonu) olmak üzere, askıda katı madde işlemi için iki ana hat oluşturulmaktadır.

2.3.10.1 Tam dispersiyon

Kaba askıda katı maddeler önceden ayrılarak veya ayrılmadan tam dispersiyon [85, EIPPCB, 2004-2005], üretim tesisi deniz veya yüksek debili nehirlerin yakınında bulunduğu uygulanmaktadır [41, Solvay S.A., 2003], [53, EIPPCB, 2004].

Bu teknik, katının, benzer bileşimli doğal sedimanlarla asimilasyonunu sağlamaktadır. Sıvı kısımda bulunan klorürler ve çözünür tuzlar bir ortama, örneğin bunların büyük miktarlarda bulunduğu deniz, yayılmaktadır.

2.3.10.1.1 Deniz tahliye ağızları

Soda külü üretiminden çıkan, askıda katı maddeler içeren atıksular bazı durumlarda, gerekli çevresel ve teknik çalışmalarla tasarlanmış bir açık kanal veya sualtı ağızları yoluyla doğrudan denize veya gel-git etkisi altındaki bir nehir ağzına deşarj edilmektedir. Bu teknik hakkında daha fazla bilgi almak için 2.4.7.2 no'lu maddeye bakınız.

2.3.10.1.2 Göl ve nehir deşarjı

Atıksuyun tatlı su ortamına doğrudan deşarjı, bir örnekte işleme tabi tutulmadan, bir örnekte ise kaba katıların belli ölçüde ön giderimi yapılarak gerçekleştirilmektedir. Bu teknik hakkında daha fazla bilgi almak için 2.4.7.3 no'lu maddeye bakınız.

AB genelindeki diğer örneklerde, tatlı suya deşarj edilen atıksular, çözünür kısmın deşarjından önce katı giderim işlemine tabi tutulmaktadır – bakınız aşağıda 2.3.10.2, 2.3.10.2.1, ve 2.3.10.2.2 no'lu madde.

2.3.10.2 Depolama/dispersiyon

Depolama/dispersiyon genellikle, tam dispersiyon için uygun ortam bulunmadığı durumlarda kullanılmıştır. Bu yöntem, sıvı ve katı fazların fiziksel olarak ayrılmasını içermektedir. Bu işlem sonrasında sıvı faz, hangisi uygunsa pH ayarı yapılarak veya yapılmadan yerel bir akarsuya deşarj edilmekte, katılar ise, çökeltme havzasının büyütülmesinde kullanılmaktadır.

Tuz yataklarının üretim tesislerinin yakınında bulunduğu ve yatak özelliklerinin ve tuz çıkarımının olanaklı kıldığı durumlarda katılar yeraltına depolanmaktadır.

Pazar koşullarının izin verdiği durumlarda, ileri işlem sonrasında ayrılmış katılar kireç gübresi olarak da kullanılabilir.

2.3.10.2.1 Çökeltme havuzları

Sulu atıklardaki büyük miktarlardaki askıda katı maddelerin dekantasyonu yoluyla durultum genellikle, çökeltme havuzlarında gerçekleştirilmektedir. Çökeltme havuzlarının yeri ve işletimi birçok faktöre bağlı olmaktadır.. Sıvı/katık ayırma amaç ve ilkeleri, işletim, izleme, hidrolik sınırlama, kapsama ve çökeltme havuzlarının nihai olarak kapatılması dahil olmak üzere bu tekniğin daha ayrıntılı tanımı için aşağıda 2.4.7.4 no'lu maddeye bakınız.

2.3.10.2.2 Yeraltı bertarafı

Damıtma katılarının tuz ocaklarına yeraltı bertarafının gerçekleştirilmesi ile ilgili yöntemler geliştirilmiştir. İlk olarak, askıda çözünmez madde, temiz çözelti fazından ayrılmakta ve doymuş ham tuzlu suda yeniden asıltı haline getirilmektedir. Daha sonra, ortaya çıkan şlam, katıların ocağın büyük bölümünde çökeldiği özel kullanılmayan tuz ocaklarına pompalanmaktadır. Ocaktan deplase edilen tuzlu su, katıların tekrar taşınması için yeniden işleme sokulmaktadır. Havza çökeltmesinde olduğu gibi, temiz çözelti fazı, yerel akarsuya deşarj edilmektedir. Bu tekniğin daha ayrıntılı bir tanımı için 2.4.7.5 no'lu maddeye bakınız.

2.3.10.3 Sıvı atık deşarj seçenekleri

Çözünür tuzları içeren sıvı fazın nehre doğrudan deşarjının etkisi, alıcı nehirlerin debisi, debi dalgalanmaları ve doğal tuzluluğu dahil suyun doğal nitelikleriyle bağlantılı olmaktadır.

2.3.10.3.1 Modülasyon havzalarında dengeleme

Küçük veya orta büyüklükte alıcı su ortamlarının veya düşük mevsimsel debilerin söz konusu olduğu bazı durumlarda, deşarj öncesinde, çökeltilecek sıvı atığı depolamak için bir tampon dengeleme depolama havzası kullanılabilir. Bu tampon havzanın tutma kapasitesi, deşarj edilecek ortalama ve tepe yüke ve alıcı su ortamının mevcut seyreltme debisine göre belirlenmektedir. Bu havza, 6 - 9 aylık üretime eşdeğer büyüklükte (genelde 3 milyon m³ kapasite) olabilmektedir.

Dengeleştirme havzalarının uygun kullanımı, alıcı ortam üzerindeki klorür etkisinin en aza indirilmesi ve düşük nehir debilerinde yüksek tepe derişimlerin önlenmesine olanak tanımaktadır.

Uygun kontrol seviyelerinin belirlenmesinde, yerel koşullar ve alıcı su ortamlarının niteliğinin dikkate alınması kritik önemdedir.

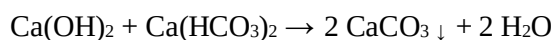
Akış denkleştirme depolama havzaları, toprak veya taş duvarlı olarak veya kazı alanlarında yerüstü havzaları olarak inşa edilebilmektedir. Bu havzaların duvarları ve tabanının geçirimsiz (genellikle beton veya polietilen kaplama ile yapılır) veya kaçak akış geri kazanım pompalama olanağına sahip olması gerekmektedir.

Tampon dengeleştirme havzalarının yönetimi, tam karışım sonrasında, sürekli debi ve alıcı su ortamı klorür derişimi izlemesi, böylece izin verilen günlük deşarjın kontrolü ile optimize edilebilmektedir.

2.3.10.3.2 pH ayarı

Ham atığın tipik pH değeri, Ca(OH)_2 'de bulunan OH iyonlarının alkalinitesinden dolayı 11,5'in üzerindedir. Teorik olarak, bu tür bir atığın pH ayarı atık, açık kanal veya havzalarda çözünmüş kalsiyum bikarbonat içeren doğal veya hamsularla karıştırılarak, pH ayarı kolonlarında CO_2 içeren gazla (örneğin, güç üniteleri baca gazı) reaksiyona sokularak veya asit çözeltileri veya asitli atıksular mevcutsa diğer pH ayarı mekanizmalarıyla gerçekleştirilmektedir.

Uygulamada, soda külü atıksuyunun pH ayarı genellikle bu atıksu, aşağıdaki mekanizmaya göre doğal suyla karıştırılarak gerçekleştirilmektedir:



Atıksu, 5/1 - 10/1 şeklindeki tipik doğal su/atıksu oranında mevcut doğal su (kullanım sonrası soğutma suları veya nehir, kanal, göl, deniz veya yeraltı suyu, vb. gibi yüzeysel sular ile karıştırılmaktadır. Oluşan CaCO_3 partikülleri, deşarj edilmekte veya havuzlar, doğal ya da yapay göller veya özel su kanalı ya da nehir ağzında çökeltilmektedir.

Durgun sularda çökeltme için uygun hidrolik tutma süresi genellikle 6 - 8 saattir. Mevcut akışın hızının, partikülleri çökeltme bölgelerine (örneğin, deniz) kadar askıda tutmaya yeterli olmadığı durumlarda, çökelen partiküllerin tarama ile periyodik giderimi gerçekleştirilmektedir. Bu yöntem çok sayıda avantaj sunmaktadır: pH ayarı mekanizması etkin ve güvenilirdir, ek tepken kullanılmasına ihtiyaç yoktur, çökelen partiküller inerttir ve son olarak, karmaşık karıştırma ve dekantasyon ekipmanı veya enstrümantasyon ve izlemeye ihtiyaç yoktur.

2.3.10.4 Yan ürün geri kazanımı ve yeniden kullanımı

2.3.10.4.1 Damıtma atıksuyunda bulunan çözünmüş CaCl_2

Damıtma atıksuyunda bulunan CaCl_2 'nin geri kazanımı, seyreltik çözeltisi katı CaCl_2 'ye yoğunlaştırmak için, esas olarak buhar formunda büyük miktarda enerji gerektirmektedir (bakınız 2.3.6.1 no'lu madde). Ayrıca, CaCl_2 pazarı sınırlıdır. Bu nedenlerden dolayı, soda külü tesislerindeki faal CaCl_2 geri kazanım ünitesi sayısı kademeli olarak azalmıştır (ayrıca bakınız 7.11 no'lu madde).

2.3.10.4.2 Damıtma atıksuyunda bulunan askıda katı maddeler

Damıtma ünitesinden çıkan askıda malzemenin geri kazanım ve yeniden kullanım yollarını bulmak için çok sayıda çalışma yapılmıştır.

Çeşitli yıkama adımlarıyla malzemenin tuz içeriğinin giderilmesi, aşılması gereken önemli bir güçlüğü oluşturmaktadır. Bu işlemler, tuz çözeltisi olarak ayrıca deşarj edilecek olan gerekli klorür içeriğine bağlı olarak, çok büyük miktarlarda su harcayabilmektedir.

İkinci güçlük, malzemenin, taşıma ve yeniden kullanım için kabul edilebilir bir artık nem seviyesine ulaşmaya kadar kurutulmasıdır. Bu işlem, cazibe çökeltmesi ve dehidrasyon yoluyla gerçekleştirilebilmekte ancak, bu çok zaman almaktadır. Söz konusu kurutma işlemi ayrıca, büyük miktarda enerji gerektiren bir döner fırında gerçekleştirilebilmektedir.

Bir soda külü fabrikası atıksuyunda bulunan askıda katı maddelerin yeniden kullanımı için tam giderim ve işlem (dekantasyon, yıkama ve dehidrasyon) ile ilgili giderler çok yüksektir. Çoğu durumda, söz konusu giderler artık tam ölçekli uygulama için engel oluşturmaktadır.

Damıtma atıksuyundaki askıdaki kaba katı kısmın geri kazanımı için çalışmalar yapılmıştır. Hidrosiklonlarda arıtma verimliliği, işletimsel kısıtlardan (kireçlenme, tıkanma, aşınma) dolayı sınırlıdır ve sık bakım müdahaleleri ve temizlik gerektirmektedir.

Büyük tane boyundan dolayı, kaba katı kısmının susuzlaştırılması daha kolay olsa da kalan klorür içeriğinin yaklaşık %15 olmasından dolayı, yeniden kullanım veya geri kazanımı sağlamak için bir ön yıkama gerekli olmaktadır.

Aşılması gereken diğer engelleri, artık malzeme için ticari veya yararlı bir kullanım bulunması oluşturmaktadır. Genelde, bu maddeler, artık klorürlerin varlığı, partiküllerin küçük boyda olması, malzemenin tiksotropik özellikleri ve bileşiminin değişkenliğinden dolayı inşaat mühendisliği çalışmaları için veya yapım malzemesi olarak tercih edilmeyen özellikler taşımaktadır.

Toprak iyileştirme, çimento imalatı, alçı hammaddesi, beton dolgu malzemesi gibi belli endüstriyel geri kazanım seçeneklerinde belli ölçüde uygulama deneyimi kazanılmış olsa da bu seçeneklerden - toprak iyileştiriciler dışındakiler - hiçbir tam endüstriyel ölçekte uygulanmamıştır. Son örnekte, nihai susuzlaştırma, pres filtreler ile sağlanmaktadır ve ürün, ayrıca kurutma olmadan kullanılabilir.

2.3.10.4.3 Tuzlu su saflaştırma ürünü

Tuzlu su saflaştırma atığından CaCO_3 kısmının geri kazanımı için birçok çalışma yapılmış ancak bu çalışmalarda kaçınılmaz olarak, atıktaki işleme tabi tutulması gereken klorür içeriği ve işlem sonrası kalan katı katışıksı sorunuyla karşılaşmıştır. Son ürün hiçbir zaman, pazarda mevcut olan daha saf ürünlere rakip olamamaktadır.

Yüksek kil içeriğine sahip asidik topraklara yönelik tarımsal uygulamalarla ilgili bazı deneyimler söz konusudur ancak, geri kazanılan CaCO_3 'ün kullanımı, ilgili özelliklere sahip olan topraklarla sınırlıdır.

Tuzlu sudan kaynaklanan ağır metallerin, saflaştırma sırasında tuzlu sudan giderilen katılara geçtiği unutulmamalıdır. Bu nedenle, tuzlu su saflaştırmasından kaynaklanan katılar için herhangi bir uygulanabilir son uygulamanın bulunmadığı durumlarda, bu katılar normalde, prosten kaynaklanan diğer katılarla birlikte sevk edilmekte veya jeolojik koşulların uygun olduğu durumlarda, tuzun orijinal olarak çıkarıldığı tuz tabakasına ayrı olarak yeniden enjekte edilmektedir.

2.3.11 Katı madde yönetimi

2.3.11.1 Kireçtaşı ince kısımları

Kireçtaşı ince kısımlarının bileşimi ham kireçtaşıyla aynı veya ham kireçtaşına yakın olduğu için, bu malzeme, inşaat mühendisliği çalışmalarında ve yollar, otoyollar, barajlar, nehir kenarları için dolgu malzemesi olarak ve çimento imalatında herhangi bir kısıtlama olmadan kullanılabilir.

Bazı mevcut soda külü fabrikalarında, bu malzeme esas olarak iç amaçlarla (sedde duvarları, taşocağı işletiminde yollar) kullanılmaktadır.

2.3.11.2 Büyük yanmamış kireçtaşı parçaları

Yanmamış kireçtaşı (fırın taşı (backstone)), yeniden işleme için kireç fırınlarına geri verilebilirken, küçük bir kısım öğütülmekte ve kireçsütü bünyesine girmekte veya ayrılarak, pH düzeltmesi için toprak koşullandırıcı, beton dolgu malzemesi, çimento imalatı hammaddesi veya taşocakları peyzaj onarımı için dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, yanmamış kireçtaşı, çöktürme havuzları için duvar yapımında mühendislik malzemesi olarak kullanılabilir.

Toprak koşullandırması için mümkün olduğunca ince veya beton bünyesine giriş için mümkün olduğunca düzenli tane boyu dağılımı ayarı için bir öğütme adımı gerekmektedir.

2.4 Mevcut en iyi tekniklerin (MET) belirlenmesinde dikkate alınacak teknikler

Bu bölümde, bu doküman kapsamında bulunan sanayilerde yüksek bir çevre koruma düzeyi sağlanması için genelde potansiyel taşıdığı kabul edilen teknikler ortaya konulmaktadır. Yönetim sistemleri, prosese entegre teknikler ve boru sonu önlemleri verilmektedir ve en iyi sonuç arayışında bu üçü arasında belli ölçüde örtüşmeler bulunmaktadır.

Önleme, kontrol, en aza indirme ve geri dönüşüm prosedürlerinin yanı sıra malzemelerin yeniden kullanımı ve enerji değerlendirilmektedir.

Teknikler, IPPC hedeflerini yakalamak için tek tek veya kombinasyonlar şeklinde sunulabilmektedir. Direktif'in Ek IV'ünde, MET belirlenirken dikkate alınacak çok sayıda genel mülahaza sayılmaktadır ve bu bölümde verilen tekniklerde, bu mülahazaların biri veya daha fazlası ele alınacaktır. Mümkün olduğunca, her bir tekniğin anahatlarının verilmesi, tekniklerin karşılaştırmasının sağlanması için standart bir yapı ve Direktif'te verilen MET tanımına göre nesnel bir değerlendirme kullanılmaktadır.

Bu bölümün içeriği, tekniklerin kapsayıcı bir listesini oluşturmamaktadır ve MET çerçevesinde eşit derecede mevcut olabilecek veya geliştirilebilecek başka teknikler bulunabilmektedir.

Genellikle, Tablo 2.27'de belirtildiği üzere her bir tekniğin anahatlarını vermek için standart bir yapı kullanılmaktadır.

Dikkate alınan bilgi türü	Dahil edilen bilgi türü
Açıklama	Tekniğin teknik tanımı
Elde edilen çevresel yararlar	Elde edilen emisyon değerleri ve verimlilik performansı dahil teknik (proses veya azaltım) ile ele alınacak ana çevresel etki(ler). Tekniğin diğer tekniklere göre çevresel yararları
Çapraz ortam etkileri	Tekniğin uygulanmasının yol açtığı herhangi bir yan etki ve dezavantaj. Tekniğin diğer tekniklere göre çevresel sorunları ile ilgili bilgiler
İşletim verileri	Emisyonlar/atıklar ve tüketim (hammadde, su ve enerji) ile ilgili performans verileri Güvenlik boyutları, tekniğin işletimsel kısıtları, çıktı kalitesi, vb. dahil tekniğin işletilmesi, bakımı ve kontrolü ile ilgili diğer yararlı bilgiler
Uygulanabilirlik	Tekniğin uygulanması ve iyileştirilmesindeki faktörlerin (örneğin, alan kullanılabilirliği, prosese özgü olma durumu) dikkate alınması
Ekonomik etkenler	Maliyet (yatırım ve işletme) ve herhangi bir olası tasarruf (örneğin, azaltılmış hammadde tüketimi, atık ücretleri) ayrıca, tekniğin kapasitesiyle ilgili bilgiler
Uygulamanın arkasındaki itici güç	Tekniğin uygulanma nedenleri (örneğin, diğer mevzuat, üretim kalitesi iyileştirmesi)
Örnek tesisler	Tekniğin kullanıldığının bildirildiği tesis referansı
Referans literatür	Teknikle ilgili daha ayrıntılı bilgi ile ilgili literatür

Tablo 2.27 Bu bölümde tanımlanan her bir teknikle ilgili bilgi dağılımı

Bu bölümde aynı zamanda, işletmecilerin tasarım, yapım, bakım, işletim ve devre dışı bırakma konularını sistematik olarak ortaya konulabilir bir şekilde ele almak için kullanabilecekleri IPPC tesisleri aracı olan Çevre Yönetim Sistemi (ÇYS) ile ilgili temel bilgilerin sunulduğu 8.9 no'lu maddeye atıf yapılmaktadır.

Genel olarak kimya sanayisi için geçerli olan, Kimya Sektöründeki Ortak Atıksu ve Atık Gaz İşlem/Yönetim Sistemleri MET-REF'te tanımlanan teknikler bu bölümde verilmemektedir (bakınız CWW MET-REF).

2.4.1 Soda külü tesislerinin entegre tasarım ve işletimi**Tanım**

Tesis içinde gereken ölçüde rezerv ve yedek ekipman ve tesis sahasında ilgili kazan/güç ünitesiyle birlikte, Solvay prosesine dayalı bir soda külü tesisinin entegre tasarımı (ayrıca bakınız 2.4.2 no'lu madde), soda külü tesislerinin uzun süreli kesintisiz işletimine olanak tanımakta olup bu, Avrupa soda külü sanayisinin belirgin özelliğini oluşturmaktadır.

Yılda bir veya daha fazla kapanan bazı inorganik kimya tesislerinin - (inorganik çözeltiler ve tuzlar gibi benzer ortamlarla nitelendirilmekte, bu nedenle, tesiste ekipman kireçlenmesi ve proses ortamının kristalleşmesinden kaynaklanan yaygın sorunlara tabi olmaktadır) - aksine, soda külü tesisleri, planlı bakım için kapanmadan önce uzun yıllar boyunca kesintisiz kararlı bir işletimi sürdürmektedir.

Solvay prosesine dayalı soda külü tesisinin karmaşıklığı ve ataletinden dolayı tesisin, tesisin uzun süreli kesintisiz işletimini sürdürürken münferit ünitelerin devre dışı bırakılması, böylece kararsız işletim dönemlerinde (devreye almadan yeniden kararlı işleme ulaşmaya kadar) kayıp ve emisyonların azaltılmasını sağlayan gereken işletim esnekliğinin temin edilmesi için titiz tasarım çok önemli olmaktadır. Tesisin gereken işletim esnekliğinin yeterli düzeyde olmaması halinde, yedek ekipmana ihtiyaç duyulmaktadır.

Prosesin çeşitli bölümlerinde soda külü tesisi ile ilgili rezerv ünite örnekleri şunları içermektedir: kireç fırınları, CO₂ gaz kompresörleri, karbonasyon kolonları, bikarbonat filtreleri ve kalsinatörler, soda külü prosesinin gerektirdiği parametrelerde kesintisiz buhar sağlamak için kazanlar.

Elde edilen çevresel yararlar

Daha yüksek hammadde ve enerji verimliliği ve soda külü üretiminin çevre üzerinde azaltılmış etkisi – bakınız 2.3 no'lu madde ve Tablo 2.11. Örneğin, 1,5 kg NH₃/ton soda külünün altında bir seviyede uzun süreli toplam amonyak gaz emisyonları yalnızca bu şekilde uzun kararlı işletim süreleriyle elde edilebilmektedir. Bununla beraber, soda külü sanayisinden elde edilen diğer mevcut bilgiler, 0,06 kg NH₃/ton soda külü kayıtlı nokta kaynak gaz emisyonlarının da mümkün olduğunu göstermektedir.

Çapraz ortam etkileri

Herhangi bir olumsuz çapraz ortam etkisi yoktur. Atık üretimi ve enerji kullanımı üzerinde genellikle olumlu etkiler.

İşletim verileri

Soda külü üretiminin tipik performansı, 2.3 no'lu madde ve Tablo 2.11'de belirtildiği gibidir. En az bir tesis, planlı kapatma öncesi uzun yıllar boyunca kesintisiz işletim bildirmektedir.

Uygulanabilirlik

Prensipte, Solvay prosesine dayalı, ölçek ekonomisinin soda külü üretiminde olduğu tüm büyük soda külü tesislerine uygulanabilir.

Ekonomik etkenler

Herhangi bir veri yoktur ancak, uzun yıllar boyunca endüstriyel deneyim kanıtlanmış olup, rezerv ekipmana yapılan yatırımın, artan üretim, daha az atık ve daha iyi enerji kullanımıyla dengelendiğini ortaya koymaktadır.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Hammadde ve enerji kullanımındaki ve soda külü sanayisinin çevre üzerindeki etkisinin azaltılmasındaki iyileştirmeler.

Örnek tesisler

İspanya Torrelavega soda külü tesisi.

Referans literatür

[33, CEFIC-ESAPA, 2004], [53, EIPPCB, 2004], [41, Solvay S.A., 2003], [45, UBA - Germany, 2001], [39, S. Leszczynski ve ark., 1978], [76, Union of Inorganic Industry, 1977].

2.4.2 Ana yakıtların enerji dönüştürümü

Tanım

Solvay prosesi, büyük bir bölümü düşük basınçta kullanılan büyük miktarlarda buhar gerektirmektedir. Bu nedenle, bir soda külü tesisine, buhar basıncı bir turbojeneratör setinde dönüştürerek bir elektrik üretim sisteminin dahil edilmesi mümkün olmaktadır. Böylece, türbinlerden çıkan buharı tamamı proseste kullanıldığı için, çok yüksek verimlilik düzeyinde kombine ısı ve güç (CHP) ünitelerinde buhar kojenerasyonu ile elektrik üretimi gerçekleştirilmektedir (ayrıca bakınız 2.3.7.1 no'lu madde). Büyük miktarlarda üretilen, özellikle düşük enerji içerikli buharı kullanma olanağı, soda külü sanayisini, CHP sistemlerinin tesisi için ideal sektör haline getirmektedir. CHP üniteleri, tercihen gaz türbinleriyle birlikte, bazı soda külü komplekslerinde tesis edilmiştir. Bu, soda külü üretiminin genel enerji verimliliğinde artış sağlamaktadır.

Aşağıdaki üç temel özellik, soda külü sanayisiyle özellikle ilgili olmaktadır:

- Stratejik CHP kavramına tamamen uygun, çok yüksek buhar yoğunlaşma gereksinimiyle birlikte çeşitli basınç seviyelerinde buhar talebi dahil, Solvay prosesinde farklı enerji formlarına yönelik talep
- Aynı zamanda ilgili CHP sistemlerinde ölçek ekonomisinden yararlanılmasına izin veren büyük ölçekli soda külü üretimi
- Soda külü tesislerinin, en modern, güvenilir CHP sistemlerinin uygulanmasını destekleyen ve bu sistemlere yatırımın doğru olduğunu kanıtlayan yüksek işletim faktörü

Yukarıda belirtilen özellikler, buhar ve elektrik kojenerasyonu için kullanılan birincil enerji kaynağına (örneğin, doğal gazı karşı kömür) bakılmaksızın, soda külü sanayisinde CHP üniteleri uygulamalarının doğru olduğunu kanıtlamaktadır.

Elde edilen çevresel yararlar

Soda külü tesisleriyle bağlantılı CHP ünitelerinde kullanılan ana yakıtların dönüştürümünde yüksek enerji verimliliği - bu, tesiste CO₂ ve SO_x emisyonlarının azaltılması konusunda yarar sağlamaktadır. Tesiste, CHP ünitesi buhar ve güç temininin yüksek güvenilirliği, soda külü tesisinin kararlı işletimini sağlayarak, soda külü prosesinden çıkan emisyonların azaltılmasına yol açmaktadır.

Çapraz ortam etkileri

Herhangi bir olumsuz çapraz ortam etkisi yoktur. Özellikle CHP ünitesi, doğal gaz yakıtlı olduğu ve etkin gazlı turbojeneratör(ler) kullandığı zaman tesiste toplam enerji verimliliği üzerinde olumlu etkiler.

İşletim verileri

Türbinlerden çıkan buharın tamamı proseste kullanıldığı için yaklaşık %90 verimlilik seviyeleri elde edilmektedir.

Uygulanabilirlik

Solvay prosesine dayalı, doğal gaz şebekesine kolay erişimi olan ve özellikle soda külü tesisinin ilgili CHP sistemiyle entegrasyonunun ölçek ekonomisini kullandığı tüm büyük soda külü tesisleri için uygulanabilir - ayrıca bakınız yukarıda 2.4.1 no'lu madde. Bununla beraber, Avusturya örneğinde gösterildiği gibi, kömür yakıtlı CHP sistemi kullanan soda külü tesisleri de bulunmaktadır. Ayrıca, AB kojenerasyon enerjisi, soda külü sanayisi, kimya sanayisi sektöründe ısı ve güç üretimini (CHP) birleştirmek için en iyi alanlardan birini oluşturmak üzere, iç enerji piyasasındaki yararlı ısı talebine dayalı kojenerasyonun desteklenmesi hakkında 11.02.2004 tarih ve 2004/8/EC sayılı Konsey Direktifi'nin bir sonucudur.

Ekonomik etkenler

Kojenerasyon ünitesi kullanan bir soda külü tesisi için gereken birincil enerjinin, buhar ve elektriğin ayrı üretimi (elektrik için klasik kömür yakıtlı elektrik santrali ve buhar için kazanlar yoluyla) ile kaba bir karşılaştırması, gazı dayalı ısı ve güç kojenerasyonu ile %30'a kadar tasarruf sağlanabildiğini ortaya koymaktadır. Ayrıca, küresel olarak, CO₂, SO_x ve NO_x emisyonları büyük ölçüde azaltılmaktadır [33, CEFIC-ESAPA, 2004].

Uygulamanın arkasındaki itici güç

- Soda külü üretiminin imalat maliyetinin azaltılması
- Soda külü kompleksinde enerji verimliliğindeki iyileşmeler
- Soda külü sanayisinin çevre üzerindeki azalan etkisi

Örnek tesisler

İspanya Torrelavega soda külü tesisi.

Soda külü tesislerinin CHP üniteleri ile entegrasyonunun, AB-25 genelinde birçok soda külü tesisinde uygulandığı bildirilmektedir.

Referans literatür

[33, CEFIC-ESAPA, 2004], [41, Solvay S.A., 2003], [53, EIPPCB, 2004], [86, The Council of the EU, 2004].

Ayrıca bakınız Büyük Yakma Tesisleri (LCP) hakkında MET-REF

2.4.3 Fazla CO₂ emisyonlarını önlemek için soda külü prosesinin optimizasyonu

Tanım

Geri döndürülemez biçimde, karbon dioksitin yayıldığı yakma yoluyla kireçtaşı gibi bir karbonat iyonu ₃ doğal kaynakları kullanan tüm endüstriyel faaliyetler, atmosferde CO₂ derişiminin birikmesine ve iklim değışikliğine katkıda bulunmaktadır.

Solvay prosesi (aynı zamanda, soda külü üretimi için gereken kirecin üretilmesi amacıyla kireçtaşının yakılmasını gerektirmektedir) ile soda külü imalatı da bu endüstriyel faaliyet grubu içerisinde yer almaktadır.

Bununla beraber, soda külü imalat prosesinden kaynaklanan CO₂ emisyonları görece orta seviyede olduğu unutulmamalıdır zira:

- Kireçtaşının yakılmasından kaynaklanan CO₂ gazı esas olarak soda külü imalat prosesinde kullanılmaktadır. Her bir ton soda külü yaklaşık 415 kg CO₂ içermekte dolayısıyla bu, AB-25'te soda külü üretimi için yılda 3 milyon ton CO₂ anlamına gelmektedir
- CO₂'nin bir kısmı (diğer türlü atmosfere verilecek olan), genelde soda külü sanayisiyle ilişkili rafine sodyum bikarbonat üretiminde yeniden kullanılabilir. Günümüzde, AB-25'te bölgesel düzeyde sodyum bikarbonat üretimine yılda yaklaşık 170 kt CO₂ tutulmakta olup, mevcut birleşik NaHCO₃ kapasiteleri yaklaşık 650 kt/yıl'dır (bakınız 2.3.6.2 no'lu madde)
- Yalnızca, toplamda maksimum 200 – 400 kg/t soda külü aralığında olan (bakınız Tablo 2.11) fazla CO₂ atmosfere verilmektedir.

Diğer taraftan, soda külünün nihai CO₂ yutağı olarak değerlendirilemeyeceği açıktır zira CO₂'nin esas kısmının, soda külünün yeni katma değerli ürünlerin üretimi için kullanıldığı ardıl sektörlerinde (örneğin, tge cam sanayisi) yeniden emisyonu söz konusu olmaktadır. Bu ardıl CO₂ emisyonları, sodyum karbonat imalatına - IPPC Ek I, 4.2.(d)'de doğrudan atıf yapılan bir endüstriyel faaliyet - atfedilemese de çevrenin korunmasının küresel anlamda bir bütün olarak analizi için, soda külü tesisinin kendisinden kaynaklanan fazla CO₂ emisyonlarını önlemek için soda külü prosesinin optimizasyonuna ağırlık verilmesine ihtiyaç vardır.

Elde edilen çevresel yararlar

Soda külü prosesinde, toplam maksimum 200 – 400 kg/t soda külü aralığında üretilen toplam net CO₂ emisyonlarına rağmen, küresel anlamda soda külü prosesinin optimizasyonu ile (ve yerel anlamda, soda külü üretiminin rafine sodyum bikarbonat üretimine entegrasyonu ile) önemli miktarda CO₂ emisyonu önlenmektedir.

Önlenen atmosfere verilen fazla CO₂ emisyonunun her bir tonu, doğal kaynakların (kireçtaşı) tüketilmesi sürecinin yavaşlatılması ve küresel iklim değişikliğinin azaltılmasına olumlu katkıda bulunmaktadır.

Çapraz ortam etkileri

Herhangi bir olumsuz çapraz ortam etkisi bildirilmemiştir.

İşletim verileri

CO₂ geri kazanım döngüsünün (hem kireç fırını hem kalsinasyon bölümünden alınan CO₂) gösterimi için Şekil 2.2'ye bakınız.

Solvay prosesinin ana kavramlarından birini, proste malzeme verimliliğini en yüksek seviyede tutmak ve soda külü tesisinden kaynaklanan fazla CO₂ emisyonlarını önlemek için hem CO₂ hem proses ardında kirecin yalnızca işletme tarafından kullanılması oluşturmaktadır. Bu amaçla, proste bir hakim devreyi oluşturan, CO₂ geri kazanım döngüsü olarak adlandırılan döngüde hem kararlı hem oldukça dengeli konsantre CO₂ gazı akışı gerekmektedir.

Bir taraftan, kireç fırını bölümü (genelde birçok fırın devrededir) ve diğer taraftan ham bikarbonat kalsinasyonu bölümü (genelde birçok kalsinatör devrededir) arasında ve daha sonra, CO₂ sıkıştırma bölümü (genelde birçok turbo-kompresör yıkanmış ve soğutulmuş CO₂ gazı ile beslenmektedir) aracılığıyla, karbonasyon bölümünde (birçok karbonasyon kolonu devrededir) gerekli kararlı CO₂ gazı akışı ve yüksek işletim esnekliğinin sürdürülmesi dışında, atmosfere verilen CO₂ miktarının azaltılmasıyla ilgili olarak birçok tesis bölümünde doğrudan proses optimizasyonu mümkündür.

Bu, özellikle bu proses adımıyla sürdürülen, fırında mümkün olduğunca dar sıcaklık profili, yüksek CO₂ gazı derişimine ulaşmak için fazla havanın mümkün olduğunca az kullanımı (bakınız 2.2.1.2.2, 2.3.8.1 ve 2.4.4 no'lu madde), en iyi kalite kireçtaşı (bakınız 2.2.2.2 ve 2.4.7.1 no'lu madde) ve yakıt – genelde kok (bakınız 2.2.2.3 no'lu madde) - seçimi dahil ayrıca, amonyaklı tuzlu su karbonasyonu (bakınız 2.2.1.2.4, 2.3.8.2 ve 9.2.2 no'lu madde) ve ham karbonat kalsinasyonu (bakınız 2.2.1.2.6 no'lu madde) sırasında en uygun proses parametrelerinin sürdürülmesi için kireçtaşı yakılması ve işletim parametreleri ile ilgilidir.

Üstelik, pazar koşullarının izin vermesi halinde, soda külü tesislerinin rafine sodyum bikarbonat tesisleriyle artan entegrasyon derecesi (bakınız 2.3.6.2 no'lu madde) aynı zamanda, soda külü prosesinden kaynaklanan fazla CO₂ emisyonlarını önlemek için her iki tesisin işletiminin optimizasyonunun sağlanmasına olumlu yarar sağlayabilmektedir.

Uygulanabilirlik

CO₂ emisyonlarının azaltılması amacıyla prosesin optimizasyonu, çeşitli derecelerde, AB-25'teki tüm soda külü tesisleri için uygulanabilir. Bu teknik, AB-25 sanayisinde yaygın şekilde uygulanmaktadır.

Ekonomik etkenler

Avrupa emisyon ticareti piyasası mevcut CO₂ fiyatları trendlerine göre, önlenen atmosfere verilen CO₂ emisyonunun her bir tonuna, yaklaşık 20-33 avro/ton aralığında (veriler Eylül 2005 itibariyledir) değer biçilebilmektedir. Tipik bir 500 kt soda külü tesisi, önlenen 100 kg CO₂/ton soda külü emisyon ve CO₂ emisyon izni kabul edilen düşük fiyatı 20 avro/ton için, brüt fayda ~ 1 milyon avro/yıl seviyesinde olacaktır.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

İklim değişikliği azaltımının dışında, azaltılan CO₂ emisyonlarıyla ilgili olarak, soda külü prosesinin optimizasyonu doğrudan, soda külü üretiminin imalat maliyetinin azalması ile sonuçlanmaktadır.

Örnek tesisler

Soda külü tesisinde soda külü prosesinin optimizasyonu ve soda külü tesisinin, rafine sodyum bikarbonat tesisi ile entegrasyonu ile ilgili olarak:

İspanya Torrelavega soda külü tesisi. Fransa
Donbasle soda külü tesisi.

İtalya Rosignano soda külü tesisi.
Birleşik Krallık Winnington soda külü tesisi.

Referans literatür

[33, CEFIC-ESAPA, 2004], [41, Solvay S.A., 2003], [53, EIPPCB, 2004], [39, S. Leszczynski ve ark, 1978], [79, BIPROK WAS, 1985-1995], [76, Union of Inorganic Industry, 1977], [85, EIPPCB, 2004-2005].

2.4.4 Konsantre CO₂ gazı ve reaktif kireç üretimi için dikey şaftlı fırın

Tanım

Soda külü imalatı için kireçtaşının ayrıştırılması, kullanılabilecek kireç yakan fırınların tipi ve tasarımına çok sayıda kısıt getirmektedir. Bu kısıtlar şöyledir:

- Ürün gazda mümkün olduğunca yüksek (>%40) CO₂ derişimi
- Karbonat üretim reaksiyonu için, fazla miktar enerji kaynağından kaynaklanmak üzere, stokiometrik miktarın üzerinde fazla miktar sağlayan, yeterli CO₂ temini
- Solvay prosesinin genel yüksek performansı için kilit önemdeki, kireç yakma işleminin önemli parametrelerinden biri olan yüksek reaktif kireç verimi
- Kireçtaşı yakma prosesinin maksimum termal verimliliği
- Taşocağı adımıyla önlenabilir kireçtaşı işleme ve kayıplarını en aza indirmek amacıyla geniş bir kireçtaşı tane boyu dağılımını kabul edebilme
- İşlenecek kireçtaşının tonajları dikkate alındığında yüksek ünite kapasitesi

Kok, fuel oil veya doğal gaz yakıtlı dikey şaftlı, döner, halkasal fırınlar ve Maerz fırınları gibi standart mevcut fırın tipleri analiz edilirken, kok beslemeli dikey şaftlı fırının, yukarıda belirtilen kısıtları yerine getirerek soda külü sanayisi için en iyi ortalama çözümü oluşturduğu sonucuna varılabilmektedir (ayrıca bakınız Çimento ve Kireç Sanayisi MET-REF).

Dikey şaftlı fırın şunların yapılmasına olanak tanımaktadır:

- %36 - 42 CO₂ arasında gaz derişimi elde edilmesi. Diğer fırınlar yalnızca % 25 - 32 CO₂ arasında gaz sağlayabilmektedir.
- Bir soda külü tesisini ve olasılıkla aynı zamanda, entegre soda külü tesisi bünyesinde yer alması halinde bir bağlantılı rafine sodyum bikarbonat tesisini beslemeye yetecek kok yakılmasıyla ilave CO₂ miktarı (kireçtaşı ayrıştırmasından kaynaklanan miktarın dışında) üretilmesi (bakınız Şekil 1.15, 2.5 no'lu madde ve Şekil 2.3)
- Damıtma ünitesi atıksuyundaki askıda katı madde miktarının azaltılmasına yardımcı olacak, kireç prosesi adımının ardıl söndürme aşamasında ölü-yanmış kireç miktarını azaltılması için kilit faktörlerden biri olan yüksek reaktif kireç verimi elde edilmesi (bakınız Şekil 2.2 ve 2.4.7.1 no'lu madde)
- Yukarıdaki gerekliliklerle uyumlu maksimum termal verimlilik elde edilmesi. Diğer çözümler, dikey şaftlı fırına göre %52'ye kadar çıkan daha yüksek enerji talebine sahiptir.
- Daha büyük yelpazede kireçtaşı parçaları kullanılması. Diğer fırın tipleri daha dar tane boyu dağılımlı kireçtaşı ile daha yüksek kalite kireçtaşı gerektirmekte, bu durum reddedilen ince kısımların daha büyük miktarlarda olması ve doğal kaynakların daha az etkin kullanımına yol açmaktadır.
- Dikey şaftlı fırının tasarım ve işletimi, fırın kontrolü kaybedilmeksizin saat olarak uzun süreli rezerv gaz kapasitesi sağlama ek avantajı sunmakta olup bu, CO₂ gazı için büyük kapasiteli tampon depo tesis etme ihtiyacı olmadan ardıl soda külü ünitelerinin kesintisiz ve esnek işletimi için çok önemli olmaktadır.

Elde edilen çevresel yararlar

Kireç fırını gazında daha yüksek CO₂ derişimi - bu, soda külü prosesinde yüksek seviyede malzeme ve enerji verimliliği muhafazası için kilit önemdedir. Prosesin verimliliği arttıkça, soda külü üretiminin çevresel etkisi azalmaktadır. Yüksek enerji verimliliği, daha büyük CO₂ ürünü ve daha esnek soda külü tesisi elde edilebilmektedir.

Çapraz ortam etkileri

Bu tekniğin uygulanmasıyla ilgili herhangi bir yan etki veya dezavantaj yoktur.

İşletim verileri

AB-25 genelindeki soda külü tesislerinde çeşitli kapasite seviyelerinde dikey şaftlı fırınlar işletimdedir. Bu fırınlar farklı hizmet ömürleriyle nitelendirilmektedir, tedarikçiler tarafından orijinal olarak garanti edilen farklı teknik özelliklerdedir, bu nedenle farklı bakım prosedürleri gerektirmektedir.

Soda külü tonu başına ortalama yaklaşık 590 - 900 kg yanmış kireç üretilmektedir. Tipik bir soda külü tesisinin kireç fırını bölümündeki enerji yoğunluğu yaklaşık 2,2 - 2,8 GJ/ton soda külü (bakınız Tablo 2.11 ve Tablo 2.22) olup, yaklaşık 2,4 – 3,1 GJ/ton ham yanmış kirece eşdeğerdir.

%40 – 42 CO₂ seviyesinde yüksek gaz derişimi ve yüksek reaktif kireç verimi, hedeflerdir.

Kireç fırını bölümünden kaynaklanan emisyon seviyeleri, üretilen 200 – 300 kg CO₂/t soda külü seviyesindedir (bakınız 2.3.8.1.1 no'lu madde).

Uygulanabilirlik

AB-25'te faaliyet gösteren tüm soda külü tesislerine (ayrıca, dünya genelinde Solvay soda külü prosesini kullanan tüm soda külü tesislerine) uygulanabilir.

Ekonomik etkenler

Bilgi yok.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Soda külü tesisi verimliliği, esnekliği, malzeme ve enerji verimliliğinin iyileşmesi, dolayısıyla soda külü prosesinin çevre üzerindeki etkisinin (gaz ve sıvı emisyonlar, katı atıklar) azalması.

Örnek tesisler

Dikey şaftlı fırınlar normalde tüm AB-25 soda külü üreticileri tarafından kullanılmaktadır.

Referans literatür

[33, CEFIC-ESAPA, 2004], [41, Solvay S.A., 2003], [53, EIPPCB, 2004], [39, S. Leszczynski ve ark, 1978].

Ayrıca Çimento ve Kireç MET-REF'e (diğer sanayilerde kullanılan şaftlı fırınlar) bakınız.

2.4.5 Ham sodyum bikarbonat santrifüjü - enerji tasarrufu

Tanım

Ayrıştırması için enerji gereksinimlerini en aza indirmek amacıyla, kalsinasyon bölümü öncesinde santrifüj yoluyla ham sodyum bikarbonatın su içeriğinin azaltılması tekniği, proste enerji tasarrufu (bakınız 2.3.7.2 no'lu madde) için mevcut olan tekniği oluşturmaktadır.

Ham sodyum bikarbonat, karbonasyon bölümünde çöktürülmekte, bikarbonat kristallerini ayırmak için filtrasyon bölümüne beslenmektedir. Bikarbonat kristallerinin farklı özellikleri (boyut, şekil) ve soda külü prosesi işletiminde karşılaşılan yüksek üretim miktarlarından dolayı, Avrupa soda külü sanayisinde tercihen döner veya bantlı vakumlu bikarbonat filtreleri kullanılmaktadır. Filtrasyon sonrasında, ham sodyum bikarbonatın su içeriği genelde %15 – 19 H₂O aralığında olup, küçük değer net hedefi oluşturmaktadır.

Filtre keki su içeriği arttıkça, genel proses verimliliği azalmakta ve takip eden, yaş sodyum bikarbonatın, kuru kalsine soda külüne dönüştürüldüğü sodyum bikarbonat kalsinasyon bölümündeki enerji gereksinimleri artmaktadır.

Santrifüj kullanıldığı zaman, ayrılan ham bikarbonatın su içeriğinde oldukça önemli bir azalma elde edilebilmekte, santrifüj sonrasında ham karbonat, çok daha kuru hale gelmekte, bir başka ifadeyle %12 – 14 veya olasılıkla santrifüj öncesinde bikarbonat kristallerinin çökmesine yönelik bir sistemin uygulanmasına bağlı olarak daha az H₂O içeriğine sahip olmaktadır. Santrifüj yoluyla ham bikarbonatın su içeriğinin azaltılması, ardıl kalsinasyon bölümünde ham karbonatın ayrıştırılması için gereken enerjinin azaltılmasıyla sonuçlanacaktır.

Ham karbonatın santrifüjü, kek neminin azaltılmasıyla (5 - 6 yüzde nokta) enerji tasarrufu sağlamaktadır. Ancak, bu olasılıkta aşağıdaki hususlar dikkate alınmalıdır:

- İyi filtrelenebilirlik sağlamak için, bikarbonat kristallerinin kalitesi santrifüjler için, bant veya tambur filtreler göre daha önemlidir (ve bikarbonat asıltısının kalitesi zaman içinde değişebilmektedir).
- Santrifüjün ikinci filtrasyon adımı (tambur veya bant filtrasyondan sonra) olması halinde, kristal kalitesinin önemi daha azdır.
- Santrifüjlerin sermaye ve işletim maliyetleri görece yüksektir.

Elde edilen çevresel yararlar

Doğrudan, sodyum bikarbonat kalsinasyonu bölümünde buhar gereksinimlerinin azalması, yakıt kullanımının azalması ve bağlantılı kazan/elektrik santralinde CO₂, SO_x ve NO_x emisyonlarının azalması ile sonuçlanan enerji tasarrufları.

Çapraz ortam etkileri

Sodyum bikarbonat kristallerinin özelliklerinin santrifüj için uygun olmasını temin etmek amacıyla, öncül karbonasyon bölümünde proses parametrelerinin mutlak kesintisiz kontrolünü uygulama zorunluluğu belli dezavantajlar ortaya çıkarabilmektedir. Ham bikarbonat asıltısının santrifüj için ilave enerji gerekmektedir.

İşletim verileri

Santrifüj, kimya sanayisinde tam endüstriyel ölçekte uygulanan bilinen bir ünite işlemidir. AB-25'te, Polonyalı iki üretici, esas olarak kalsinasyon kapasitesini artırmak amacıyla bu tekniği kullanmaktadır. Japon soda külü üreticilerinin ileri sürdüğü gibi, değiştirilmiş öncül karbonizasyon ünitelerinde elde edilen sodyum bikarbonat kristalleri (bakınız 9.2 no'lu madde), sürekli santrifüj için uygundur ve kristallerin su içeriği, konvansiyonel sistemdekilere göre yaklaşık yüzde 30 oranında azaltılmaktadır.

Uygulanabilirlik

Prensipte, tüm soda külü tesislerine uygulanabilir, tesis konfigürasyonu, ekipman yerleşimi ve alan kullanılabilirliğine tabidir.

Santrifüjün kalsinasyon öncesi su içeriğini azaltmadaki etkinliği, öncül karbonasyon adımıyla oluşan kristallerin biçim ve boyutuna bağlıdır. Bu nedenle, en uygun bir şekilde, bu tekniğin, özellikle santrifüjlerin ilk filtrasyon adımı oluşturacağı durumlarda, karbonasyon adımı için geçerli iyileştirmelerle (bakınız 9.2 no'lu madde) birlikte analiz edilmesine ihtiyaç vardır.

Ekonomik etkenler

Müteakip sodyum bikarbonat kalsinasyonu bölümündeki, soda külü üretimindeki başlıca enerji gereksinimlerinden birini oluşturan enerji tüketiminin yaklaşık yüzde 10 oranında azaltıldığı bildirilmiştir.

Santrifüjlerin tesisi her durumda bir maliyet-fayda analizinin sonucu olmalıdır zira sonuçlar hem yerel duruma hem ilgili soda külü tesisinin tipine (yeni tesis veya mevcut tesis) oldukça bağımlı olmaktadır.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Soda külü prosesindeki genel enerji verimliliğinin iyileşmesi ve soda külü üretiminin imalat maliyetinin azalması.

Örnek tesisler

Polonya Inowroclaw ve Janikowo soda külü tesisleri.

Referans literatür

[91, Takuji Miyata, 1983], [39, S. Leszczynski ve ark, 1978], [53, EIPPCB, 2004], [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005].

2.4.6 Damıtma bölümü amonyak geri kazanımı

Tanım

Solvay amonyak soda külü prosesinde amonyak, prensipte, proste devridaim yapan bir reaksiyon yardımcısıdır (bakınız Şekil 2.2). Amonyak geri kazanım prosesi devresinde bir ton soda külü başına yaklaşık 0,5 ton kadar amonyak devridaim yaparken, harici amonyak girdisi, üretilen bir ton soda külü başına yaklaşık 0,8 – 2,1 kg NH_3 'tür (bakınız Tablo 2.11).

Amonyak geri dönüşüm devresi için amonyak geri kazanım verimliliği %99,5'in üzerindedir (bakınız yukarıda 2.2.1.2.7 no'lu madde). Bunun nedeni, performansı soda külü üretiminin çevre üzerindeki etkisinin azaltılması için son derece önemli olan damıtma bölümünde etkin amonyak geri kazanımıdır,

2.3.9.1 no'lu maddede açıklandığı üzere, damıtma, amonyak geri kazanımı ve proses içinde resirkülasyon için birinci azaltım tekniğidir. Gaz amonyağın düşük basınçlı buhar kullanarak çözültiden sıyrılması, enerjinin rasyonel kullanımına olumlu katkıda bulunmakta ve soda külü tesislerinde CHP kavramının uygulanmasını desteklemektedir (bakınız 2.3.9 ve 2.4.2 no'lu madde).

Damıtma bölümü uygun bir şekilde çalıştırıldığı zaman, damıtma çıkışı atıksuyundaki amonyak kayıpları 0,23 – 1,55 kg N- NH_3 /t soda külü aralığında olup, bir ton soda külü başına yaklaşık 0,3 – 1,9 kg NH_3 eşdeğer olmaktadır (bakınız Tablo 2.11, Tablo 2.13 ve 2.3.8.2, 2.3.8.3 ve 2.3.9.1 no'lu madde). Aynı zamanda, damıtma ünitesi atıksu miktarı, bir ton soda külü başına 8,5 - 10,7 m³'lük işletim aralığını aşmamalıdır (bakınız Tablo 2.13).

Damıtma ünitesinin uygun bir şekilde çalıştığı temel göstergeleri olan, kullanılan buhar miktarı ve sıvı atıktaki amonyak kayıpları dışında, yukarıdaki gibi bir atıksu miktarı, Solvay prosesi için kabul edilen kütle ve ısı dengelerine uygun olarak sürdürülmek durumundadır.

Özellikle sıvı atıklarla birlikte deşarj edilen askıda katı maddeler ve ağır metallerle ilgili olmak üzere, atıksuların çevre üzerindeki etkisinin azaltılmasına yönelik önlemler, aşağıda 2.4.7 no'lu maddede ayrı olarak ele alınmaktadır.

Elde edilen çevresel yararlar

Gaz amonyağın öncül amonyak absorpsiyonuna (burada tuzlu suda absorbe edilmektedir) geri verilmesi ile, damıtma ünitesinde yüksek amonyak geri kazanım verimliliği.

Damıtma ünitesinin etkin işletimi, soda külü prosesinde amonyak geri kazanımının en yüksek seviyeye çıkarılması ve soda külü üretiminden kaynaklanan sıvı atıkların çevre üzerindeki etkisinin (atıksular) en aza indirilmesi için çok önemlidir.

Özellikle, damıtma ünitesinden çıkan atıksuların bileşimi (askıda katı maddeler dahil) ve miktarı (bakınız Tablo 2.13), damıtma ünitesinden çıkan atıksuyun izleme işlemi (katı-sıvı ayırma) ve soda külü üretiminin çevre üzerindeki etkisi için kilit önemdedir (bakınız yukarıda 2.3.4, 2.3.9, 2.3.10 no'lu madde ve aşağıda 2.4.7 no'lu madde).

Çapraz ortam etkileri

Kullanılan buhar miktarı arttıkça, damıtıcıdan çıkan sıvıdaki amonyak derişimini azalmaktadır ancak, buhar üretimi için kullanılan enerjinin artan miktarı, buhar üretimi sırasında atmosfere verilen CO₂ miktarını artırmaktadır. Bu nedenle, her bir durumda, belli bir soda külü tesisinin faaliyette olduğu yerel koşullar da dikkate alınarak, her bir durumda, teknik, ekonomik ve çevresel açıdan en iyi olana bakmak önemlidir.

İşletim verileri

Bakınız Tablo 2.13, yukarıda 2.3.4, 2.3.9 ve 2.3.10 no'lu madde ve aşağıda 2.4.7 no'lu madde.

Uygulanabilirlik

AB-25'te faaliyet gösteren tüm soda külü tesislerine (ayrıca, dünya genelinde Solvay amonyak soda külü prosesini kullanan tüm soda külü tesislerine) uygulanabilir.

Ekonomik etkenler

Amonyak geri kazanım maliyetleri, buhar ve kireç maliyetleri ayrıca, belli bir damıtma ünitesinin yapımındaki sermaye maliyeti ile ilgilidir.

Yukarıda belirtildiği üzere, damıtma bölümü uygun bir şekilde çalıştırıldığı zaman, yıllık ortalama amonyak kayıplarını yaklaşık 0,23 – 1,55 kg N-NH₃/t soda külü kadar düşük tutmak mümkün olmaktadır. Modern ve yeterli ekipmanla, mevcut durumda, damıtma ünitesi atıksuyunda 0,9 kg N-NH₃/t soda külü değerinin altında amonyak kayıpları elde etmek mümkündür. Bununla beraber, eski ekipmanların bu koşulları sağlayamayabileceği unutulmamalıdır.

Bu nedenle, damıtma ünitesi ekipmanının değiştirilmesi uygulanabilir ise ilgili soda külü tesisinin sahası dışında soda külü üretiminin çevre üzerindeki etkisi de dikkate alınarak her bir durumun ayrıntılı analizinin yapılması önemlidir.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Soda külü üretiminin çevre üzerindeki etkisinin azalması.

Bakınız Tablo 2.11, Tablo 2.13, 2.3.4, 2.3.9, 2.3.10, 2.4.2, ve 2.4.7 no'lu madde.

Örnek tesisler

İspanya Torrelavega soda külü tesisi. Almanya Bernburg soda külü tesisi.

Referans literatür

[33, CEFIC-ESAPA, 2004], [40, CEFIC-ESAPA, 2003], [45, UBA - Germany, 2001], [41, Solvay S.A., 2003], [53, EIPPCB, 2004], [39, S. Leszczynski ve ark., 1978], [86, The Council of the EU, 2004], [106, Sodawerk Stassfurt GmbH &Co. KG, 2002], [85, EIPPCB, 2004-2005].

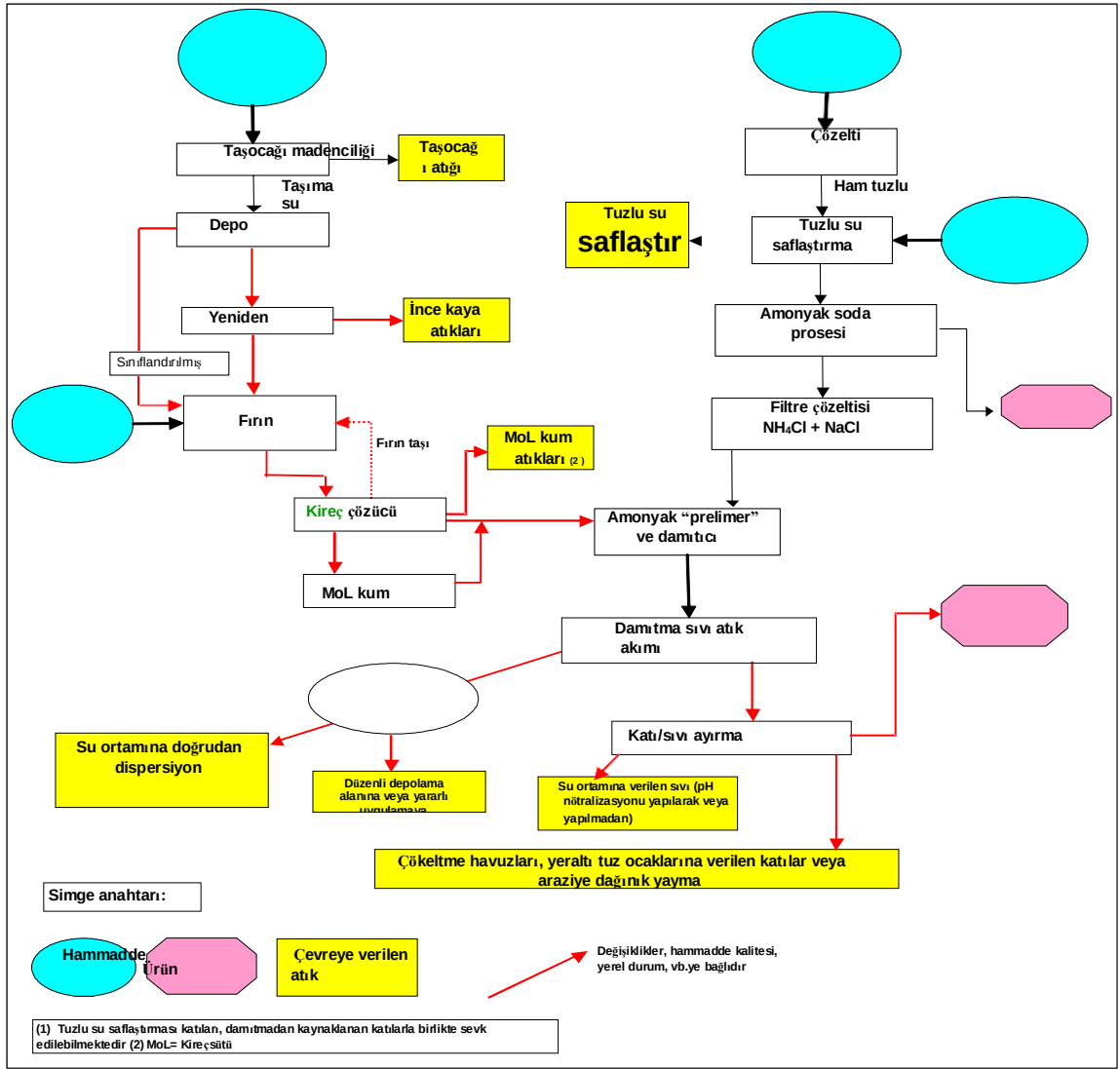
Ayrıca bakınız Kimya Sektöründeki Ortak Atıksu ve Atık Gaz İşlem/Yönetim Sistemleri

(CWW), Genel İzleme İlkeleri (MON), Atık İşleme Sanayileri (WT) ve Madencilik

Faaliyetlerinde Artık ve Atık Kaya Yönetimi (MTWR) MET-REF.

2.4.7 Soda külü üretimi atıksularının yönetimi

Aşağıda 2.2.2, 2.3.4, 2.3.9 ve 2.3.10 no'lu madde ile Şekil 2.4'te sunulan bilgilere göre, soda külü üretiminden kaynaklanan atıksuların çevre üzerindeki etkisinin azaltılması için mümkün olan, hammaddelerin (çoğunlukla kireçtaşı ayrıca, tuzlu su ve kok) kalitesi ve soda külü üretiminden kaynaklanan atıksuların arıtılması ve bertarafının öne çıkarıldığı farklı yollar bulunmaktadır.



Şekil 2.4 Soda külü üretiminde hammadde, ürün ve atıklar arasındaki bağlantılar [108, CEFIC-ESAPA, 2005]

2.3.10 no'lu maddede belirtildiği üzere, AB-25'te soda külü üretiminden kaynaklanan atıksular:

- Doğrudan su ortamına verilmektedir – bakınız tam dispersiyon - deniz tahliye ağızları ile ilgili 2.3.10.1.1 no'lu madde ve tam dispersiyon - göl ve nehir deşarjı ile ilgili 2.3.10.1.2 no'lu madde
- Çökeltme havuzlarından (katıların çökmesi) ve olasılıkla modülasyon havzalarından geçirilerek, su ortamına verilmektedir – bakınız depolama/dispersiyon ile ilgili 2.3.10.2 no'lu madde, özellikle çökeltme havuzları ile ilgili 2.3.10.2.1 no'lu madde ve modülasyon havzalarında denkleştirme kavramı ile ilgili 2.3.10.3.1 no'lu madde
- Katılar giderildikten sonra deşarj edilmekte ve yeraltı tuzlu su ocaklarına verilmektedir - bakınız depolama/ dispersiyon - yeraltı bertarafı ile ilgili 2.3.10.2.2 no'lu madde

Solvay prosesinin kütle dengesi, atıksulardaki askıda katı maddelerin esas olarak kireçtaşının CaCO₃ içeriğiyle ilgili olduğunu göstermektedir. Ayrıca, hammaddelerde bulunan herhangi bir ağır metal, üretim prosesi aracılığıyla, damıtma ünitesinden deşarj edilen atıksulara taşınacaktır.

Bu nedenle, su ortamına verilen atıksuyun etkisini azaltmak için kullanılabilecek çok sayıda teknik bulunmaktadır.

2.4.7.1 Uygun kalitede kireçtaşı, tuzlu ve kok seçimi**Tanım**

Temel hammaddelerin (kireçtaşı, tuzlu ve kok) kalitesi, soda külü üretimi ve soda külü üretiminin çevre üzerindeki etkisinde önemli bir rol oynamaktadır. Burada, özellikle ağır metal kalıntıları ile ilgili olarak, hem CaCO_3 içeriği hem kireçtaşının saflığı bakımından, soda külü üretimi için kullanılabilir olan kireçtaşının kalitesi özel önem taşımaktadır. Ayrıca, kireçtaşının uygun yanma özellikleri, proses ardılında kullanılan yüksek reaktif kireç verimi elde etmenin bir ön koşulu olarak çok büyük önem taşımaktadır (bakınız yukarıda 2.2.2.2 ve 2.4.4 no'lu madde).

Atıksulardaki askıda katı maddeler, kireç (kireçtaşı prosesinde elde edilir), tuzlu sudan kaynaklanan sülfatlar ve proste oluşıan kalsiyum karbonattan kaynaklanmaktadır. Damıtma atıksularındaki askıda katı madde yükü, üretilen 90 kg/ton (en iyi durum) - 700 kg/ton (en kötü durum) soda külü aralığında olup, hem bildirilen kireçtaşı kalite aralığı hem kireçtaşı yakma ve kireç söndürme ünitelerinde sürdürülen proses parametreleri ile ilgilidir (bakınız yukarıda 2.2.2.2, 2.4.4 no'lu madde ve aşağıda “İşletim verileri” bölümü).

Ağır metaller esas olarak, CO_2 ve kireç üretimi için Solvay prosesinde kullanılan kireçtaşlarında bulunan katışkılardan kaynaklanmaktadır ve kireçtaşlarındaki CaCO_3 içeriği ile ağır metal içeriği arasında herhangi bir ilişki bulunmasa da kireçtaşında ne kadar ağır metal kütle yükü bulunursa, damıtma atıksularında da o kadar kütle yükü bulunacağı bilinmektedir.

Elde edilen çevresel yararlar

Hammaddeler saflaştıkça ve daha reaktif hale geldikçe, özellikle damıtma atıksuları ve atıksularda bulunan askıda katı madde ve ağır metal yükü ile ilgili olarak, soda külü üretiminin çevre üzerindeki genel etkisi azalacaktır.

Kireçtaşının CaCO_3 içeriğinin, %84 - 99 arasında olduğu unutulmamalıdır. Bu değişiklik, kireçtaşının dönüştürülebilir olmayan içeriğinde 1/16'lık bir orana yol açmaktadır, bu nedenle, kireçtaşının uygun reaksiyona girebilirliğiyle birlikte, hem tesis içinde hem soda külü tesisi dışında, çevresel etkinin azaltılması ve çevresel yararlar elde edilmesi için büyük önem taşımaktadır.

Çapraz ortam etkileri

Uygun kalitede hammaddelerin yerel olarak mevcut olmadığı durumlarda hammaddelerin daha uzun mesafedeki kaynaklardan taşınması ile ilgili ek maliyetler (ek enerji kullanımı ve ilişkili çevresel etkiler) dışında, bu tekniğin uygulanmasıyla ilgili herhangi bir yan etki veya dezavantaj yoktur.

Belirli bir soda külü tesisinin öncül hammaddeleri saflaştıkça ve daha reaktif hale geldikçe, aynı miktarda soda külü elde etmek için daha az hammadde gerekmekte ve üretilen atık miktarları azalmaktadır.

İşletim verileri

Daha ayrıntılı bilgi için bakınız yukarıda 2.2.2, 2.2.4, 2.3.4, 2.3.5, 2.3.9, 2.3.10, 2.3.11 ve 2.4.4 no'lu madde.

20 Avrupa kireçtaşı ocağında gerçekleştirilen son analizlere göre, AB-25'teki soda külü üretiminde kullanılanlar arasında dokuz kireçtaşının ortalama bileşim ve ağır metal içeriği ile ilgili veriler, yukarıda Tablo 2.7'de verilmektedir.

Ayrıca, soda külü üretiminde kullanılan tuzlu su ve kok kalitesi ile ilgili, burada yinelenmesine gerek olmayan diğer veriler yukarıda 2.2.2 no'lu maddede verilmektedir.

Bununla beraber, kireçtaşı saflaştıkça ve daha reaktif hale geldikçe, soda külü prosesinin genel malzeme ve enerji verimliliğinin artacağı, ölü-yanmış kireç miktarının azalacağı ve damıtma ünitesi atık sularındaki askıda katı madde yükünün azalacağı unutulmamalıdır (bakınız yukarıda 2.4.4 no'lu madde).

Uygulanabilirlik

AB-25'teki tüm soda külü tesisleri için uygulanabilir. AB'deki mevcut soda külü tesislerinin diğer kireçtaşlarına geçtiği veya daha kaliteli kireçtaşlarına geçme yönünde bir değişiklik düşündüğü iki örnek bildirilmektedir. Bir başka tesis yalnızca önceki kireçtaşı ocağı tükendiği için kireçtaşı yatağını değiştirmiştir.

Ekonomik etkenler

Bir soda külü ile ilgili, hala genel erişime açık olmayan genel verilerin dışında, herhangi bir ayrıntılı veri yoktur. Ayrıca, geri kazanılan katıların tamamına değer biçilmesi zordur.

Kireçtaşı saflaştıkça ve daha reaktif hale geldikçe, bertaraf için atık katıların miktarı azalmaktadır, o halde bu, bertaraf maliyetlerinin azalmasıyla sonuçlanmalıdır. Artan hammadde (çoğunlukla uzak mesafede bulunan kaynaklardan teslim edilen kireçtaşı) taşıma maliyeti burada olumsuz bir etkiye sahip olacaktır. Diğer taraftan, kireçtaşı saflaştıkça, daha az malzeme taşınarak, ek taşıma maliyetlerinin bir bölümünü azaltacaktır.

Ayrıca, kendi arazi ve hammadde çıkarım tesislerine sahip olan soda külü tesislerinin çoğunun, bu hammaddeleri ekonomik işleyebilirliklerinden ödün vermeden elden çıkaramadıkları unutulmamalıdır. Bu nedenle, her durumda, soda külü üretimi için bir hammaddenin değiştirilmesi stratejik kararını almadan önce, karmaşık maliyet-fayda analiziyle birlikte ayrıntılı bir yapılabirlik çalışması gerekli olacaktır – ayrıca bakınız yukarıda 2.2.2.2 no'lu madde.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Soda külü üretiminin çevresel etkisinin büyük ölçüde azaltılması ve Solvay prosesi verimliliğindeki genel iyileşme.

Örnek tesisler

Almanya Rheinberg soda külü tesisi.
Hollanda Delfzijl soda külü tesisi.

Referans literatür

[33, CEFIC-ESAPA, 2004], [45, UBA - Germany, 2001], [39, S. Leszczynski ve ark, 1978], [41, Solvay S.A., 2003], [53, EIPPCB, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005], [107, CEFIC-ESAPA, 2005], [108, CEFIC-ESAPA, 2005].

2.4.7.2 Atıksuların tam dispersiyonu - uzatılmış deniz tahliye ağzı yoluyla

Tanım

Bir üretim tesisi denize yakın olduğunda, uzatılmış deniz tahliye ağzı ile atıksuların tam dispersiyonu uygulanabilmektedir. Deşarj noktası, doğal akıntılar atıksuların derin denize dağılmasını sağlayacak ve gel-git veya fırtına ile atıksular kıyıya geri taşınmayacak şekilde konumlandırılmaktadır. Hidrolik hesaplara ek olarak, deniz tahliye ağzı difüzör tasarımı, yeterli dağılım ve minimum çevresel etki sağlamak amacıyla deşarj noktası koordinatlarını belirlemek için alıcı ortamın ayrıntılı bir çalışmasının yapılmasını gerektirmektedir. Ayrıca bakınız 2.3.10.1 ve 2.3.10.1.1 no'lu madde.

Elde edilen çevresel yararlar

Bu teknik, katının su ortamına dağılarak, benzer bileşimdeki doğal sedimanlarla asimile olmasını ve kıyıya geri taşınmamasını sağlamaktadır. Sıvı kısımda bulunan klorürler ve diğer çözünür tuzlar, bunların büyük miktarlarda bulunduğu denize yayılmaktadır.

İspanya soda külü tesisi ile ilgili bazı verilerin (bentik organizmalardaki ağır metal derişimlerinin izin verilen sınırların çok altında olduğunu göstermektedir) dışında, deniz kıyısında kurulu diğer AB soda külü tesisleri için denizdeki ağır metal derişimi ile ilgili herhangi bir veri yoktur, bununla beraber ağır metal yükü, hammadde kalitesinden etkilenecektir.

Çapraz ortam etkileri

Bu tekniğin uygulanmasıyla ilgili herhangi bir yan etki veya dezavantaj bildirilmemiştir.

İşletim verileri

İspanya Torrelavega soda külü tesisi ile ilgili bazı genel veriler mevcuttur.

Kantabriya Denizi kıyı bölgesi su ortamı için, Torrelavega soda külü üretiminin çevresel etkisi ile ilgili çalışma, Temmuz 2002'de işletmeye açılan yeni deniz tahliye ağzının yeniden yapımı ve uzatılmasından önce 1995'te hazırlanmıştır.

Bu çalışma, kıyı çizgisine yakın deniz sularında inorganik tuzların (esas olarak damıtma kaynaklı CaCl_2 , NaCl ve CaCO_3) aşırı derişimlerinin söz konusu olduğu, kıyının 600 m'nin üzerinde açığında bulunan deniz sularında ise bu derişimlerin önemli ölçüde azaldığını ortaya koymuştur.

Bu durum, Torrelavega'da, kıyının 600 m açığına uzanan ve denizde 14 m derine inen, derin deniz suları çizgisine yakın olmak üzere yine bir deniz tahliye ağzı projesini ortaya çıkarmış, bunun sonucunda yukarıda belirtilen tuzların deniz sularına düzgün dağılımı sağlanmıştır.

Torrelavega soda külü tesisinden Kantabriya Denizi'ne yeni deniz tahliye ağzı ile saatte yaklaşık 1000 m³, askıda katı madde içeren sıvı atık deşarj edilebilmektedir.

Yeni bir çevre çalışmasında, yeni deniz kanalının işletmeye alınmasından birkaç yıl sonra deniz ve kıyı ortamındaki iyileşmelerin analiz edilmesi ve Torrelavega kıyı bölgesinde soda külü üretiminin Kantabriya Denizi'nin su ortamı üzerindeki etkisinin yeniden analiz edilmesi hedeflenmektedir.

Uygulanabilirlik

Su ortamının özellikleri dahil yerel koşullara bağlı olarak, bu teknik, deniz kıyısında ve uygun derin su deşarj noktasının maliyet-etkin bir mesafesinde bulunan AB soda külü tesisleri için uygulanabilir.

Ekonomik etkenler

Bir uzman mühendislik şirketi tarafından tasarlanan ve 5 milyon avro bedelle yapılan Torrelavega yeni deniz tahliye ağzı ile ilgili bilgiler dışında herhangi bir veri yoktur.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Soda külü üretiminden kaynaklanan sıvı atıkların, belli bir soda külü tesisi yakınında deniz ortamı üzerinde azaltılmış çevresel etkisi.

Örnek tesisler

İspanya Torrelavega soda külü tesisi.

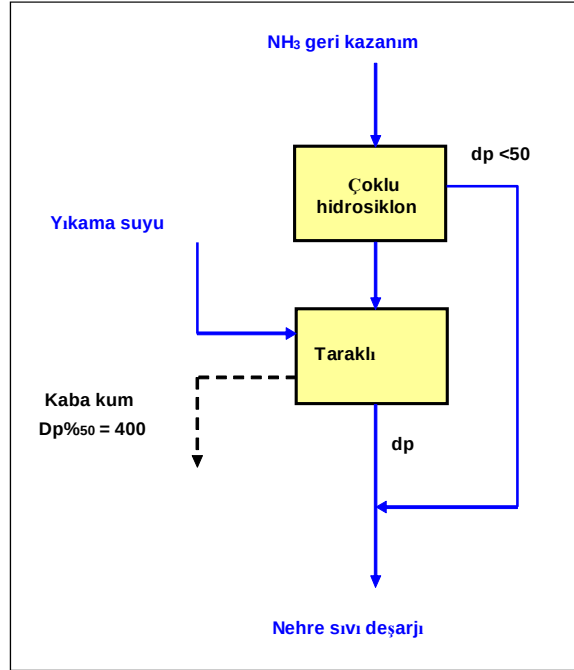
Referans literatür

[33, CEFIC-ESAPA, 2004], [41, Solvay S.A., 2003], [53, EIPPCB, 2004], [85, EIPPCB, 2004- 2005].

2.4.7.3 Atıksulardan kaba katıların giderimi - özellikle göl ve nehir deşarjında

Tanım

Ayırma tekniği, geri kazanılan maddelerde kalan klorürün giderilmesi için yıkama işleminin izlediği, askıda katı maddelerin kaba kısmının çıkarılmasına yönelik sınıflandırma işlemleri kombinasyonundan oluşmaktadır - aşağıda Şekil 2.5'te sunulan proses akış şemasına bakınız.



Şekil 2.5 Damıtma atıksuları kaba katı kısmı ayırma işlemi [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]

Damıtma ünitesi atıksuları, paralel çalışan bir hidrosiklon grubuna (çoklu hidrosiklon) pompalanmaktadır. Hidrosiklonların üst akımı, kaba maddelerin en ince kısmını (genelde 50 μm 'den küçük) içerirken, alt akımı, daha kaba maddelerin konsantre şlamını içermektedir.

Daha sonra alt akımı taraklı sınıflandırıcıya verilmekte, burada yetersiz boydaki ince kısımlar (<150 μm), bir savaktan taşıncaya kadar tarak hareketiyle askıda tutulmaktadır. Kaba kısım hızlı bir şekilde çökerek, tarak bıçaklarının hareketiyle sınıflandırıcının eğimli tabanına taşınmaktadır. Drene olan kumları yıkamak ve kalan klorürü gidermek için, dekarbonizasyona tabi tutulan su püskürtülmektedir. Büyük tane boyundan dolayı, bu kısmın susuzlaştırılması drenaj ile sağlanmaktadır.

Elde edilen çevresel yararlar

Bu teknik ile, ilave çapraz ortam etkileri (katı atık) oluşturmada, katının su ortamına yayılmasından önce, iç sulara (göl veya nehir) deşarj edilen askıda katı maddelerin miktarının azaltılması hedeflenmektedir.

Damıtma atıksularının ön arıtma olmadan deşarjı, içsular üzerinde önemli bir etki doğurabilmektedir, bu nedenle, bu tekniğin uygulanmasıyla, soda külü üretiminin su ortamı üzerindeki etkisinin azaltılması hedeflenmektedir.

Çapraz ortam etkileri

Enerji ve yıkama suyu tüketimi dışında, gideirilen katıların tamamı ürün olarak kullanılamaz halde ise önemli bir çapraz ortam etkisi ortaya çıkmayabilmektedir. Suya deşarj edilen katıların azaltılması, atık veya ürün olarak katı çıkış akımı vermektedir. Net ilave su tüketimini önlemek için, önceden kullanılan su klorürün yıkanmasında kullanılabilir.

İşletim verileri

Askıda katı maddelerin kaba kısmının atıksulardan ayrılması ile ilgili işletim verileri (ayırma verimliliği, enerji ve su tüketimi), aşağıda Tablo 2.28’de özetlenmektedir.

Damıtma deşarjı kaba katı kısım ayırma işlemi – İşletim verileri⁽¹⁾	
Ayrılan katılar (dp ₅₀ 400_μm)	
kg/t soda külü	20 – 40
% ağırlık, giren katılar	15 – 25
Nem (%)	<30
Klorür içeriği (%)	<1,2
Tane boyu dağılımı	
Aralık (μm)	60 – 2000
Ortalama (μm)	400
Yıkama suyu (m ³ /t soda külü)	0,4 – 0,7
Enerji (kWh/t soda külü)	2,6
⁽¹⁾ Rheinberg soda külü tesisi işletim verilerine göre	

Tablo 2.28 Damıtma deşarjı kaba katı kısım ayırma işlemi [85,EIPPCB 2004-2005]

Çoklu hidrosiklon ve bir durultucu kullanarak askıda katı maddelerin kaba kısmını atıksulardan ayırma verimliliğinin, işletim kısıtlarından (kireçlenme, tıkanma, aşınma, korozyon) dolayı sınırlı olduğu ve sistemin sık bakım müdahaleleri ve temizlik gerektirdiği unutulmamalıdır.

Ayrıca bakınız, damıtma atıksuyu ile ilgili 2.3.4.1 no’lu madde, askıda katı maddeler ile ilgili 2.3.9.2 no’lu madde ve göl ve nehir deşarjı ile ilgili 2.3.10.1.2 no’lu madde.

Uygulanabilirlik

Bu teknik, AB’deki tüm soda külü tesisleri için ve özellikle, denize kıyısı olmayan, çökeltme havuzları bulunmayan ve katıların ayrılmadığı sıvı atıklarını sınırlı absorpsiyon kapasitesi olan bir göl veya nehre veremeyen soda külü tesisleri için uygulanabilir. Bununla beraber, uygulanabilirliğin gerekli bir koşulu, geri kazanılan katıların tamamı için bir uygulama alanı bulmaktır (bakınız çapraz ortam etkileri).

Ekonomik etkenler

Sermaye maliyeti büyüklüğü seviyesi: 3 milyon avro. Şlamin aşındırıcı özelliklerinden dolayı, bakım ve işletim maliyetleri önemlidir.

Ürün bir toprak koşullandırıcı olarak, kalsiyum içeren diğer endüstri yan ürünlerine rakiptir ve yerel pazarda, giden harcamaları kapsamayan fiyatlarda satılabilmektedir.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Su ortamına (göl veya nehir) deşarj edilen katı miktarının azaltılması. Rheinberg tesisi örneğinde, itici güç, üretilen bir ton soda külü başına ayrılan belirli katı miktarının, atıksuyunu Almanya-Neckar Nehri’ne boşaltan bir başka soda külü tesisinin elde ettiği miktara benzer olması olmuştur (bakınız aşağıda örnek tesis maddesi).

Örnek tesisler

Almanya Rheinberg soda külü tesisi.

Not: Bu teknik daha önce, üretim kapasitesi daha düşük olan ve geri kazanılan katıların satışında büyük güçlükler yaşayan Almanya-Heilbronn soda külü tesisinde (tesis şu anda kapalıdır) kullanılmıştır.

Referans literatür

[33, CEFIC-ESAPA, 2004], [45, UBA - Germany, 2001], [85, EIPPCB, 2004-2005]

2.4.7.4 Depolama/ dispersiyon - çökeltme havuzları

Tanım

Sıvı/katı ayırma işleminin amacı ve ilkeleri

Sulu atıklardaki büyük miktarlardaki askıda katı maddelerin dekantasyonu yoluyla durultum genellikle, çökeltme havuzlarında (çökeltme havzaları veya lagünleri olarak da adlandırılmaktadır) gerçekleştirilmektedir. Havzada çökelen kireçtaşı ince kısımları veya katı partiküller, bazı durumlarda, havzadaki çökelti biriktikçe duvarları yapmak için kullanılabilir. Depo yüksekliği yerüstünde 25-40 m'ye ulaşabilmektedir. Sulu deşarj, birçok noktada separatörler ve drenaj borularıyla, tüm drenaj deşarjlarını toplayan bir çevre kanala toplanmaktadır.

500 kt/yıl kapasiteli bir soda külü tesisi için, çökeltme fazında havuz için gereken yüzey alanı en az 15-20 ha'dır ancak, alternatif çökeltme/kurutma fazlarının (yılda 2-4 kez) sayısını sınırlandırmak amacıyla çok daha büyük (çökelen malzemenin miktar ve özelliklerine bağlı olarak) olabilmektedir. Kurutma fazında havuz, işletim alanının 1-2 katına eşdeğer, yukarıda belirtilen kapasitede bir soda külü tesisi için toplam 60-120 ha işgal edilen alanı veren bir ilave alanı oluşturabilmektedir. Bu ayrılan alan çok daha büyük (çökelen malzemenin özellikleri, yerel koşullara göre), yukarıda belirtilen minimum alanının birkaç katı olabilmektedir.

Çökeltme havuzlarının yeri, kalıcı uzun süreli arazi işgali için kullanılabilir alan, fabrika ile nihai deşarj noktası arasındaki mesaf, yeraltı jeolojik ve hidrojeolojik özellikleri ve peyzaj etkisi olmak üzere birçok faktöre bağlıdır. Çökeltme havuzları, yerel altyapı geliştirme planlarına bağlı olarak, diğer türlü tarımsal üretim veya başka amaçlarla kullanılabilecek geniş bir araziye işgal etmektedir. Ayrıca, bu tür büyük bir depo, peyzajı değiştirmekte, dolayısıyla yerel otorite, böyle bir deponun yapımı için izin vermeyi reddedebilmektedir.

Ekonomik değeri olan kullanılabilir alüvyal çökellerin (çakıl veya kum) söz konusu olması durumunda, alanda önceden kazı yapılarak, depolama için kullanılabilir hacim artırılmaktadır. Kazı malzemesi, inşaat mühendisliği ürünü olarak kullanılmaktadır.

Hidrolik tahdit

İşgal edilen alanın büyüklüğü ve çökeltinin duvarlar ve tabandan yeterli drenajını sağlama gerekliliğinden dolayı, genellikle havzaların tabanı tam geçirimsizlik elde edilecek şekilde yapılmamaktadır. Bu, duvarların ve havzanın kendisinin yapısal stabilitesi için zorunludur.

Çökeltiden tuzların (esas olarak NaCl ve CaCl₂) drenaj ve salımını kontrol etmek amacıyla yaygın uygulama olarak çökelti, herhangi bir sığ akifer olmayan geçirimsiz bir zemin kütlesi üzerine tesis edilmekte veya tuzla temas halinde olan suyu yüzeysel sulara (nehir, göl) yönlendirmek için hidrolik tahdit uygulanmaktadır.

Elde edilen çevresel yararlar

Çökeltme havuzları, damıtma atıksularındaki askıda katı maddelerin çok yüksek çökeltme verimliliğiyle nitelendirilmektedir - bakınız 2.3.4.1, 2.3.9.2 ve 2.3.10.2.1 no'lu madde.

Almanya'da, elde edilen çökeltme verimliliğinin %99,5'in üzerinde (yaklaşık 400 - 500 kg/t soda külü çökeltilebilir madde girişi ve en fazla 2 kg/t soda külü çıkışı) olduğu bildirilmiştir .

Ağır metaller dahil askıda katı maddelerin çoğunun atıksulardan ayrılmasıyla, daha temiz hale gelen atıksular yerel akarsuya verilmekte, böylece soda külü üretiminin su ortamı üzerindeki etkisi azaltılmaktadır.

Çapraz ortam etkileri

Uygun bir şekilde yönetilmemesi halinde, çökeltme havuzları, yerel yüzeysel sular ile yeraltı sularına sıvı atıkların kontrolsüz emisyonuna yol açabilmektedir (bakınız aşağıda "İşletim Verileri" ve özellikle "İşletim sırasında izleme" bölümleri). Ayrıca, buharlaşan su ile birlikte havaya belli ölçüde dağınık emisyonlar verilmektedir, bununla beraber bu konuda ayrıntılı veri yoktur.

İşletim verileri

Çökeltme havzalarının işletimi

Genellikle, iki ila dört havza yapılmakta ve sıra ile kullanılmaktadır - bir havza çökeltme için kullanılırken, bir veya daha fazla havza çökeltilerin kurutulması ve drene olan suyun bırakılması için kullanılmaktadır.

Havza çevre duvarı, kireçtaşı ince kısımları (boy, 0/30 veya 0/40 mm), büyük parçalar halinde ve olasılıkla kazan külleriyle karışmış küçük kısımlar halinde yanmamış kireçtaşı veya çökelen malzemenin kendisi kullanılarak büyütülmektedir. Kurutma amaçlı bırakma yatakları uygulaması, “dinlendirme” veya “konsolidasyon” olarak bilinmektedir. Çok büyük havuzlar söz konusu olduğunda, birçok ayrı havzanın işletimine gerek yoktur.

İşletim sırasında izleme

Normal işletim sırasında, işletimi güvenceye almak ve iyi çökeltme verimliliği elde etmek amacıyla, piyezometric su seviyesi, havza giriş ve çıkışındaki debiler, kalan askıda katı maddeler (<20 mg askıda katı madde/litre) olmak üzere birçok parametre ölçülmekte ve izlenmektedir. Arızaları tespit etmek amacıyla düzenli gözle muayeneler yapılmaktadır. Diğer jeofiziksel ölçümlerle birlikte düzenli piyezometrik izleme yoluyla yatak duvarı stabilitesi izlenmektedir.

Kaplama ve nihai kapanış

Havza, nihai yüksekliğe ulaştığı zaman kapatılmaktadır. Nihai kapanış, son tabakanın toprakla (genelde 0,5 - 1,5 m), uygun eğim ve yağmur suyunun havza dışına drenajı sağlanarak kaplanmasını içerebilmektedir.

Peyzaj, doğal yeşil alan oluşturulması veya ağaç dikimi, yaban hayatı için doğal habitatlar sağlanması (küçük göletler dahil) veya diğer rekreasyonel amaçlarla (spor faaliyetleri dahil) doğal habitatlar sağlanması yoluyla iyileştirilebilmektedir. Malzemenin inert özelliklerinden dolayı, sahalara erişimin yasaklanmasıyla ilgili herhangi bir özel hüküm gerekmemektedir. Çökeltinin doğal drenajı, çözünür tuzları kademeli olarak giderecektir.

Uygulanabilirlik

Gerekli alanın mevcut olması halinde, AB'deki tüm soda külü tesisleri için uygulanabilir.

Ekonomik etkenler

Son yıllarda Fransa La Madeleine'de 7 milyon avro bedelle çökeltme havuzları (2 x 20 ha) yapılmıştır. Maliyet, yerel koşullara çok bağımlı olduğundan bu rakam örnektir.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Su ortamının korunması.

Örnek tesisler

Almanya Stassfurt, Bernburg soda külü tesisi ve Fransa La Madeleine soda külü tesisi.

Referans literatür

[33, CEFIC-ESAPA, 2004], [45, UBA - Germany, 2001], [85, EIPPCB, 2004-2005], [41, Solvay S.A., 2003], [106, Sodawerk Stassfurt GmbH & Co. KG, 2002]

2.4.7.5 Depolama/ dispersiyon - yeraltı bertarafı

Tanım

Soda külü imalatı için tuzlu su normalde, yer seviyesinin 200 - 1500 m altındaki derinliklerde tuz taşıyan tabakada tuzun yerinde çözülmesi yoluyla üretilmektedir. Tam açılmış ocaklar genelde 500000 - 2000000 m³ arasındadır. Çözünme ile elde edilen fiili miktar, tuzlu su sahasının yerleşimi, tuz yatağının derinlik ve kalınlığı ve gelecekteki kullanım olanaklarına (örneğin, gaz depolama) bağlı olmaktadır. Uygun koşullarda, her bir ocak esas olarak diğer ocaklarla çapraz bağlantısı olmayan kendi kendine tahditli bir birimdir ve ocaktaki doymuş tuzlu su ile alttaki veya üstteki herhangi bir akifer ya da yeraltı suyu akışlarıyla herhangi bir teması önlemek amacıyla hidrolik olarak sızdırmazdır.

Damıtma katılarının tuz ocaklarına yeraltı bertarafının gerçekleştirilmesi ile ilgili yöntemler geliştirilmiştir. İlk olarak, askıda çözünmez madde, yoğunlaştırıcı da temiz çözelti fazından ayrılarak, doymuş ham tuzlu suda yeniden asıltı haline getirilmektedir. Daha sonra, ortaya çıkan şlam, katıların ocağın büyük bölümünde çökelediği özel kullanılmayan tuz ocaklarına pompalanmaktadır. Ocaktan uzaklaştırılan tuzlu su, katıların tekrar taşınması için yeniden işleme sokulmaktadır.

Bu faaliyetin en önemli yönlerini şunlar oluşturmaktadır:

- Doymuş tuzlu suyun, tuzun ilave çözünmesi ve nihai olarak ocağın destabilizasyonuna yol açabilecek su ile seyreltilmesinin önlenmesi
- Boru hattında kireçlenmenin önlenmesi için tuzlu su fazının kalsiyum sülfat derişiminin kontrolü
- Sıcaklık kontrolü

Havza çökeltmesinde olduğu gibi, temiz çözelti fazı, yerel akarsuya deşarj edilmekte ve muhtelif tekniklerden birini kullanarak pH ayarı gerektirebilmektedir (bakınız 2.3.10.3.2 no'lu madde).

Çözeltinin alkalinitesini azaltmak için CO₂ fazlasının kullanılması halinde, çözelti yerel akarsuya deşarj edilmeden önce ayrıca katı ayırma işlemi yapılması gerekmektedir. Havuzlarda çökelen katıların, ocak bertarafıyla birlikte kullanılmaya devam ettiği durumlarda, lagün kapasitesi katının düzenli olarak taranması, doymuş tuzlu suda asıltı halinde kalma ve tuzlu su ocağına bertaraf yoluyla sürdürülmektedir.

Elde edilen çevresel yararlar

Yeraltı bertarafı, damıtma atıksularındaki askıda katı maddenin yüksek çökeltme verimliliğini temin etmektedir - bakınız 2.3.4.1 no'lu madde. Katıların çoğunun damıtma atıksularından ayrılmasıyla, daha temiz hale gelen, yeraltı tuzlu su ocaklarından çıkan atıksular yerel akarsuya verilmekte, böylece su ortamı üzerindeki etki büyük ölçüde azaltılmaktadır.

Çapraz ortam etkileri

Bu tekniğin uygulanmasıyla ilgili herhangi bir yan etki veya dezavantaj bildirilmemiştir.

İşletim verileri

Yukarıda "Tanım" bölümünde verilen bilgilerin dışında, herhangi bir veri yoktur.

Uygulanabilirlik

Tuzlu su ocaklarının doğal gaz depolamak için kullanılmadığı yerlerde ve ocakların, soda külü üretiminden çıkan katıların yeraltı bertarafı için gerekli teknik parametreleri karşıladığı durumlarda AB-25 soda külü tesislerinin tamamı için uygulanabilir.

Ekonomi

Bilgi yok.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Soda külü üretiminin su ortamı üzerindeki etkisinin azalması.

Örnek tesisler

Birleşik Krallık Winnington soda külü tesisi

Referans literatür

[33, CEFIC-ESAPA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005].

2.5 Solvay prosesi ile soda külü üretimi için Mevcut En İyi Teknikler

Bu bölümün ve içeriğinin anlaşılmasında, okuyucunun dikkati, bu dokümanın Önsöz bölümüne, özellikle Önsöz bölümünün aşağıda belirtilen beşinci maddesine çekilmektedir: “Dokümanı anlama ve kullanma”. Bu bölümde sunulan teknikler ve ilgili emisyon ve/veya tüketim seviyeleri veya seviye aralıkları, aşağıdaki adımları içeren yinelemeli bir süreçle değerlendirilmiştir:

- Aşağıdakiler dahil olmak üzere sektör için temel çevre konularının belirlenmesi:
 - Na^+ katyonunun $\sim 70\%$ seviyesi, CO_3^{2-} anyonunun $\sim 80\%$ seviyesinde dönüştürümü ile birlikte, çevre üzerinde soda külü üretiminin doğrudan etkisini doğurmak üzere, kontrol edilmesi güç kimyasal denge sınırlamalarından dolayı, Solvay prosesinin sınırlı malzeme verimliliği [85, EIPPCB, 2004-2005]
 - Soda külü üretiminin çevre üzerindeki genel etkisi için başta kireçtaşı olmak üzere kullanılan hammaddelerin (ağır metal içeriği dahil) kalite ve saflığının etkisi
 - Prosesten su ortamına verilen atıksuların görece yüksek miktarı
 - Soda külü üretim yerlerinin tamamında, hammaddelerden kaynaklanan ağır metaller dahil atıksulardaki askıda katı madde yükü ve bu maddelerin atıksulardan ayrıştırılması konusundaki sınırlı olanaklar. En iyi yönetim seçeneği yerel koşullara bağlı olmakla birlikte, birçok yerde askı katı madde ayırma işlemi yapılmadan toplam dispersiyon
- Bu temel konuların ele alınması için en ilgili tekniklerin incelenmesi
- Avrupa Birliği ve dünyadaki mevcut veriler temelinde, en iyi çevre performans seviyelerinin belirlenmesi
- Bu performans seviyelerinin sağlandığı koşulların incelenmesi; örneğin, maliyetler, çapraz ortam etkileri, tekniklerin uygulanmasındaki ana itici güçler
- Tamamı Direktif'in 2(11) no'lu maddesi ve Ek IV'üne göre olmak üzere, genel anlamda bu sektör için mevcut en iyi tekniklerin (MET) ve ilgili emisyon ve/veya tüketim seviyelerinin seçimi

Avrupa IPPC Ofisi ve ilgili Teknik Çalışma Grubu'nun (TÇG) uzman değerlendirmesi, bu adımların her birinde ve burada bilgilerin sunulma şeklinde kilit rol oynamıştır.

Bu değerlendirme temelinde, bu bölümde, bir bütün olarak sektör için uygun olduğu kabul edilen ve birçok durumda, sektördeki bazı tesislerin mevcut performansını yansıtan teknikler ve mümkün olduğunca MET kullanımıyla ilişkili tüketim ve emisyon seviyeleri sunulmaktadır. Mevcut en iyi tekniklerle ilişkili emisyon veya tüketim seviyelerinin sunulduğu durumlarda bu, söz konusu seviyeler, MET'in tanımına içkin maliyet ve avantajların dengesini akılda tutarak, bu sektörde, tanımlanan tekniklerin uygulanmasının sonucunda beklenebilecek çevre performansını gösteriyor şeklinde anlaşılacaktır. Bununla beraber, bunlar emisyon veya tüketim sınır değerleri olmayıp, bu manada anlaşılmalıdır. Bazı durumlarda, daha iyi emisyon veya tüketim değerlerinin sağlanması teknik olarak mümkün olabilmektedir ancak, maliyetler veya çapraz ortam mülahazaları nedeniyle bunlar, bir bütün olarak sektör için MET olarak uygun kabul edilmemektedir. Ancak, bu tür seviyelerin, özel itici güçlerin söz konusu olduğu daha belirli durumlarda isabetli olduğu kabul edilmektedir.

MET kullanımıyla ilişkili tüketim ve emisyon seviyeleri, herhangi bir tanımlanmış referans koşul (örneğin, ortalama süreler) ile birlikte görülmek zorundadır.

Yukarıda tanımlanan “MET ile ilişkili seviyeler” kavramı, bu dokümanın başka yerlerinde kullanılan “elde edilebilir seviye” teriminden ayırt edilecektir. Belirli bir teknik veya teknik kombinasyonu kullanılarak bir seviyenin “elde edilebilir” olarak tanımlandığı durumlarda bu, söz konusu seviyenin, bu teknikleri kullanan bakım ve işletimi iyi yapılan bir tesis veya proseste uzun bir süre boyunca elde edilmesinin beklenebileceği şeklinde anlaşılmalıdır.

Mevcut olduğu durumlarda, maliyetlerle ilgili veriler, önceki bölümde sunulan tekniklerin tanımıyla birlikte verilmiştir. Bunlar, ilgili maliyetlerin büyüklüğünü kabaca göstermektedir. Bununla beraber, bir tekniğin fiili uygulama maliyeti büyük ölçüde örneğin, vergiler, harçlar ve ilgili tesisin teknik özellikleri ile ilgili özel duruma bağlı olacaktır. Bu tesise özgü faktörlerin bu dokümanda tümüyle değerlendirilmesi mümkün değildir. Maliyetlerle ilgili verilerin bulunmadığı durumlarda, mevcut tesislerle ilgili gözlemlerden tekniklerin ekonomik uygulanabilirliğine ilişkin sonuçlar çıkarılmaktadır.

Bu bölümde sunulan genel MET ile, mevcut bir tesisin güncel performansı veya yeni tesis teklifinin değerlendirileceği bir referans noktası oluşturulması amaçlanmaktadır. Böylece, MET’ler, tesis için uygun “MET bazlı” koşulların belirlenmesi veya 9(8) no’lu madde kapsamında genel bağlayıcı kuralların oluşturulmasında yardımcı olacaktır. Yeni tesislerin, burada sunulan genel MET seviyelerinde veya bunlardan daha iyi seviyelerde performans gösterecek şekilde tasarlanabileceği öngörülmektedir. Ayrıca, mevcut tesislerin, her bir durumda tekniklerin teknik ve ekonomik uygulanabilirliğine tabi olarak, genel MET seviyelerine yaklaşabileceği veya bu seviyelerin üzerine çıkabileceği düşünülmektedir.

MET referans dokümanları yasal olarak bağlayıcı standartlar belirlemese de sanayi, Üye Devletler ve halka, tanımlanmış teknikleri kullanırken elde edilebilir tüketim ve emisyon seviyeleri konusunda rehberlik edilmesi için bilgi vermeyi amaçlamaktadır. Herhangi bir belirli durum ile ilgili uygun sınır değerlerin, IPPC Direktif’in hedefleri ve yerel mülhazalar dikkate alınarak belirlenmesi gerekecektir.

Bundan böyle tüm MET rakamları yıllık ortalama ile ilgilidir. Bu rakamlar, çeşitli ölçümler veya tahmin tekniklerine dayalı bilgilerden elde edilmiştir [85, EIPPCB, 2004-2005].

Solvay prosesine dayalı AB-25 soda külü tesisleri için MET’ler aşağıda verilmektedir:

1. Örneğin, ham tuzlu su kalitesi ve yerel soğutma suyu sıcaklığı gibi bazı durumlarda, üretilen soda külü tonu başına 1,8 tona kadar NaCl tüketimi savunulabilse de ham tuzlu suda, soda külü tonu başına 1,5 - 1,7 ton NaCl aralığında toplam tuz tüketimi - bakınız 2.3, 2.3.1 ve 2.4.1 no’lu madde.
2. Kaliteli kireçtaşının mevcut olmadığı (örneğin karbonat içeriği düşük kireçtaşı, kötü yanma özellikleri ve taş ufalanabilirliği) tesisler için, üretilen soda külü tonu başına 1,8 tona kadar kireçtaşı tüketimi savunulabilse de tesis girişinde soda külü tonu başına 1,1 - 1,5 ton aralığında toplam kireçtaşı tüketimi – bakınız 2.3, 2.3.1 ve 2.4.1 no’lu madde.
3. Aşağıdakileri içeren, uygun kalitede kireçtaşı seçimi (bakınız 2.2.2.2, 2.2.4.1 ve 2.4.7.1 no’lu madde):
 - Tercihen %95 – 99 (düşük $MgCO_3$, SiO_2 , SO_3 ve $Al_2O_3+Fe_2O_3$ içeriği) aralığında yüksek $CaCO_3$ içeriği
 - Proseste ihtiyaç duyulan uygun fiziksel kireçtaşı özellikleri (tane boyu, sertlik, gözeneklilik, yanma özellikleri),
 - Satın alınan veya mevcut durumda kullanılan kuruluşun kendi yatağından alınan kireçtaşındaki ağır metallerin (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb ve Zn) sınırlı içeriği.

CaCO_3 içeriğinin %85-95 olduğu düşük tenörlü kireçtaşı yatağının kullanıldığı ve kaliteli diğer kireçtaşlarının hazır şekilde mevcut olmadığı durumlarda, düşük MgCO_3 , SiO_2 , SO_3 ve $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ içeriği elde edilememektedir.

4. 2,2 – 2,8 GJ/ton'u kireç fırın ünitesinde olmak üzere, soda külü üretiminde, üretilen yoğun soda külü tonu başına 9,7 – 13,6 GJ (veya üretilen hafif soda külü tonu başına 8,8 – 12,8 GJ) aralığında toplam enerji tüketimi – bakınız 2.3, 2.3.7, 2.4.1 ve 2.4.2 no'lu madde.
5. Prosesten kaynaklanan CO_2 emisyonlarını üretilen soda külü tonu başına 0,2 – 0,4 ton %100 CO_2 aralığında tutmak amacıyla, soda külü tesisinin optimize edilmiş işletimi (tesiste soda külünün rafine sodyum bikarbonatla entegre üretimi, çok daha düşük emisyon seviyelerini verebilmektedir) – bakınız 2.3, 2.3.3.2, 2.4.1 no'lu madde ve özellikle 2.4.3 no'lu madde.
6. Dikey şaftlı kireç fırın çıkışında, %36-42 aralığında yüksek CO_2 gazı derişimi, bunun sonucunda yüksek proses verimliliği elde edilmesi ve soda külü üretiminin çevre üzerinde düşük etki doğurması. Modern kireç fırınları ve yeni soda külü tesislerinde, derişiminin aralığın üst sınırında olması beklenmektedir – bakınız 2.3.8.1, 2.3.8.1.2 no'lu madde ve özellikle 2.4.4 no'lu madde.
7. Damıtma ünitesi atıksularındaki toplam amonyak kayıpları, üretilen soda külü tonu başına 0,9 kg N- NH_3 'ten az olmak üzere, proseste yüksek amonyak geri kazanımı. Bununla beraber, üretilen buharla ilişkili emisyonların çapraz ortam etkileri ve önemli maliyet artışı getiren önemli miktarlarda ek buhar gerektiğinden, eski ekipmanlarla bu seviyelerin yakalanmayabileceği unutulmamalıdır – bakınız 2.3, 2.3.3.5, 2.4.1 no'lu madde ve özellikle 2.4.6 no'lu madde.
8. Üretilen soda külü tonu başına 8,5 – 10,7 m³ aralığında, damıtma ünitesinden akarsuya verilen atıksu miktarı – bakınız 2.3.1, 2.3.4.1, 2.3.4.1.2 ve 2.4.7 no'lu madde.
9. Damıtma ünitesi atıksularındaki, üretilen soda külü tonu başına 0,09 – 0,24 ton katı aralığında askıda katı madde miktarı – bakınız 2.3, 2.3.1, 2.3.4.1, 2.3.4.1.1, 2.3.9.2 ve 2.4.7.1 no'lu madde.

CaCO_3 içeriğinin %85-95 olduğu düşük tenörlü kireçtaşı yatağının kullanıldığı ve kaliteli diğer kireçtaşlarının hazır şekilde mevcut olmadığı durumlarda, bu seviyeler elde edilemeyecektir.

Bu, prosesle ilişkili bir MET iken, örneğin bu bölümdeki MET 10, proses tesisinin dışındaki ardıl atıksu arıtma seçeneklerine hitap etmektedir.

10. Soda külü üretiminden su ortamına verilen atıksuların (içeriğinde askı katı maddeler ve ilgili ağır metaller bulunan) etkisiyle ilgili olarak:
 - A. Nihai deşarjın deniz ortamına (yerel mülahazalara bağlı olarak denize veya gel-git etkisi altındaki nehir ağzına) yapıldığı yerlerde, çökelen katıların yerel birikimini önleyerek söz konusu katıların dağılımını sağlamak ve her halükarda, hammadde seçimi yoluyla, ağır metal deşarjını en aza indirmek – bakınız 2.3.10.1.1, 2.4.7.2, 2.4.7.1 ve 2.4.7.3 no'lu madde.

B. Nihai deşarjın tatlı su ortamına yapıldığı yerlerde:

Aşağıdaki tekniklerin en az birini kullanarak ağır metallerin emisyonunu en aza indirmek için:

- uygun hammadde seçimi (bakınız 2.4.7.1 no'lu madde)
- Atıksulardan kaba katıların giderimi (bakınız 2.4.7.3 no'lu madde)
- depolama/dispersiyon – çökeltme havuzları (bakınız 2.4.7.4 no'lu madde)
- depolama/dispersiyon – yeraltı bertarafı (bakınız 2.4.7.5 no'lu madde)

Alıcı su ortamının özelliklerine bağlı olarak, aşağıdaki tekniklerin en az birini kullanarak askıda katı maddelerin emisyonunu en aza indirmek:

- uygun hammadde seçimi (bakınız 2.4.7.1 no'lu madde)
- Atıksulardan kaba katıların giderimi (bakınız 2.4.7.3 no'lu madde)
- depolama/dispersiyon – çökeltme havuzları (bakınız 2.4.7.4 no'lu madde)
- depolama/dispersiyon – yeraltı bertarafı (bakınız 2.4.7.5 no'lu madde)

11. Tuzlu su saflaştırmasından kaynaklanan atık katılar (karbonatlar, sülfatlar, Ca, Mg ve ağır metal iyonları) için herhangi bir kullanım alanının bulunmadığı durumlarda, bunların tuzlu su ocaklarına, bu yapılamıyorsa, damıtma ünitesi sıvı atığına benzer şekilde bertarafı – bakınız 2.3.4.2, 2.3.10.4.3, 2.4.7 ve 2.4.7.5 no'lu madde.
12. Üretilen soda külü tonu başına 50 - 350 kg aralığında, kireçtaşı ince kısımları ve söndürücüden çıkan geri dönüşümü sağlanmamış kumların deşarjı – bakınız 2.3, 2.3.5 ve 2.4.7 no'lu madde.
13. Modern toz azaltım tekniklerinin bir kombinasyonunu kullanarak ve hammadde ve ürünlerin en uygun şekilde taşınması (örneğin depolama ve taşıma tesislerinin mahfaza içine alınması) ile toz emisyonlarının azaltılması – bakınız 2.3.3.1 no'lu madde.

A. Kuru gaz akımları için, havaya verilen toplam $<5 - 20 \text{ mg/Nm}^3$ toz emisyonu seviyesi elde etmek için torba filtre uygulanması.

B. Yaş gaz akımları için, havaya verilen toplam $<25 - 50 \text{ mg/Nm}^3$ toz emisyonu seviyesi elde etmek için yağ yıkayıcı uygulanması. Son deneyimler, örneğin basınç düşüm sınırlamaları bulunan gaz akımlarında bu seviyelere ulaşmanın zor olabileceğini göstermektedir.

3 TİTANYUM DİOKSİT

3.1 Genel bilgiler

3.1.1 Giriş

Titanyum dioksit (TiO_2) beyaz inorganik pigmentleri esas olarak boya, matbaa mürekkebi, kağıt ve plastik ürünlerin üretiminde kullanılmaktadır. Ayrıca, TiO_2 esas olarak, gıda, kozmetik, UV cilt koruma ürünleri, seramik, fiber, kauçuk ürünleri ve daha fazlası dahil olmak üzere birçok beyaz renkli üründe kullanılmaktadır. Titanyum dioksit, saçılma özellikleri, kimyasal kararlılığı ve toksisite içermemesi nedeniyle, beyaz pigment olarak son derece önemlidir [13, EIPPCB, 2000]. Titanyum dioksit pigmentleri, titanyum cevherleri klor gazıyla reaksiyona sokularak TiO_2 ürünleri elde edilen klorür yolu ve titanyum cevherleri sülfürik asitle reaksiyona sokularak TiO_2 ürünleri elde edilen sülfat yolu olmak üzere iki kimyasal prosesten biri ile üretilmektedir. Klorür ve sülfat pigmentleri, geniş bir uygulama yelpazesinde kullanılmaktadır. Bunlar, her bir prosesten elde edilen pigmentler için tercih edilen bazı son kullanımlardır.

Tablo 3.1’de sunulduğu üzere, 1996 dünya TiO_2 tüketimi yaklaşık 3,4 milyon tona ulaşmış, bunun yaklaşık %59’u boya, %20’si plastik ve %13’ü kağıda gitmiştir.

Kullanım	Tüketim, kt	Yüzde (%)
Kaplamalar	1988	59
Kağıt	424	13
Plastik	686	20
Diğer	286	8
Toplam	3384	100

Tablo 3.1 1996 dünya TiO_2 pigmentleri tüketimi [87, Ullmann's, 2001]

Tablo 3.2’de verilen, bölgeler itibarıyla tahmini 1993-2000 TiO_2 tüketim büyüme oranları, titanyum dioksit sanayisinin, küresel kimya sanayisi sektörünün en dinamik gelişen segmentlerinden biri olduğunu göstermektedir.

Son kullanım	ABD	Orta ve Doğu Avrupa, Afrika	Asya ve Pasifik	Toplam Dünya
Kaplamalar	3,4	2,0	5,0	2,5
Kağıt	2,0	4,0	4,0	3,0
Plastik	4,5	5,0	10,0	5,5
Toplam	3,0	2,5	6,5	3,3

Tablo 3.2 TiO_2 kullanımı yıllık büyüme oranları (1993-200, %) [87, Ullmann's, 2001]

Titanyum dioksit, miktar bakımından en önemli inorganik pigmenttir. 2000 yılında yaklaşık 4 milyon ton/yıl’a ulaşan dünya üretimi aşağıda Tablo 3.3’te verilmektedir:

Yıl	Sülfat prosesi ⁽²⁾		Klorür prosesi		Toplam kt/yıl
	kt/yıl	%	kt/yıl	%	
1965	1254	90,3	135	9,7	1389
1970	1499	77,4	437	22,6	1936
1977	1873	72,3	716	27,7	2589
1988	1781	60,2	1178	39,8	2959
1995	1481	46,0	1739	54,0	3220
2000 ⁽¹⁾	1540	40,0	2310	60,0	3850

(1) Tahmini; (2) Son yıllarda Çin’de sülfat prosesine dayalı çok sayıda tesis işletmeye açılmıştır.

Tablo 3.3 Dünya TiO_2 pigmenti üretimi [87, Ullmann's, 2001], [85, EIPPCB, 2004-2005]

Bölgeler itibariyle 1995 dünya TiO₂ pigmenti üretim kapasiteleri Tablo 3.4'te verilmektedir.

Ülke	Kapasite, kt/yıl		
	Klorür	Sülfat	Toplam
Amerika toplam	1381	211	1592
Batı Avrupa toplam	364	930	1294
Doğu Avrupa toplam	0	216	216
Afrika toplam	0	38	38
Avustralya toplam	143	35	178
Japonya toplam	55	289	344
Uzak Doğu toplam	137	109	246
Dünya toplam	2080	1828	3908

Tablo 3.4 Bölgeler itibariyle 1995 dünya TiO₂ pigmenti üretim kapasiteleri [87, Ullmann's, 2001]'e göre

1995 dünya TiO₂ üretim kapasiteleri, yaklaşık %47 sülfat prosesi ve %53 klorür prosesi olarak ayrılmıştır.

AB-25 (artı Norveç) titanyum dioksit sanayisi ve TiO₂ üreticilerinin, ülke, şirket, yer ve klorür/sülfat prosesi yolu kapasiteleri itibariyle gösterilen mevcut kapasiteleri, Tablo 3.5'te verilmektedir.

Ülke	Yer	Kapasite, kt/yıl		
		Klorür	Sülfat	Toplam
Almanya	Leverkusen	100	30	130
	Nordenham		62	62
	Krefeld-Uerdingen		130	130
	Duisburg-Homberg		100	100
Birleşik Krallık	Grimsby		80	80
	Greatham	100		100
	Stallingborough	150		150
Fransa	Le Havre		95	95
	Thann		30	30
	Calais		100	100
Finlandiya	Pori		120	120
İtalya	Scarlino		80	80
Belçika	Langebrugge	60		60
İspanya	Huelva		80	80
Hollanda	Rotterdam	55		55
Norveç	Fredrikstad		30	30
Çek Cumhuriyeti	Prerov		41	41
Polonya	Police		40	40
Slovenya	Celje		44	44
AB-25 + Norveç toplamı		465	1062	1527

Not: Çek Cumhuriyeti, Polonya ve Slovenya - güncel TiO₂ kapasiteleri.

Tablo 3.5 2002 AB-25 (artı Norveç) TiO₂ pigmenti üretim kapasiteleri [20, CEFIC-TDMA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]'e göre

3.1.2 Avrupa titanyum dioksit sanayisinin genel tanımı

Titanyum dioksit sanayisi son birkaç on yıllık dönemde dinamik olarak gelişmiştir. 1920'lerde ilk kez piyasaya sürülmesinden bu yana, titanyum dioksit (TiO₂) ürünü kademeli olarak sürekli, her gün kullanılan birçok ürünün matlık, beyazlık ve parlaklığını artırmak için kullanılmıştır. Titanyum dioksit sanayisi, 19 Avrupa tesisinde yılda yaklaşık 1,5 milyon ton titanyum dioksidin üretildiği küresel bir sanayidir. Bu rakamın yaklaşık %30'u beş tesiste klorür prosesi ile üretilmektedir. Geri kalanı ise sülfat prosesi ile üretilmektedir.

Titanyum dioksitin neredeyse tamamı, beyaz veya pastel renk vermek üzere endüstriyel boya, plastik, kağıt, fiber, matbaa mürekkebi, seramik ve benzer ürün üreticilerine pigment tozu olarak satılmaktadır.

Son 20 yılda, Avrupa TiO_2 sanayisi çevresel iyileştirme alanında yaklaşık 1400 milyon avro yatırım yapmıştır [20, CEFIC-TDMA, 2004]. Bu harcama 1970’lerde başlamış, titanyum dioksit sanayisi için, bu sanayinin uyması gereken asgari çevre performansı standartlarını öngören 78/176/EEC, 82/883/EEC ve 92/112/EEC [21, The Council of the EU, 1992] sayılı üç özel TiO_2 Uyumlaştırma Direktifi’nin sonucunda artmıştır. Bu yatırımın çoğu sülfat prosesine yapılmıştır ve çevresel olarak modern sülfat ve klorür prosesi arasında çok az fark olduğu düşünülmektedir [20, CEFIC-TDMA, 2004]. Bu konu takip eden bölümlerde ele alınmaktadır. Aynı dönemde şirket çevre kültürleri de gelişerek, çevre konularında proaktif bir yaklaşım benimsenmesini beraberinde getirmiştir. Bu, her bir şirketin, kendi tesisinde kullanılan proses için en geçerli çevresel teknikleri uygulamasıyla sonuçlanmıştır.

3.1.3 Pazarların tarihçesi

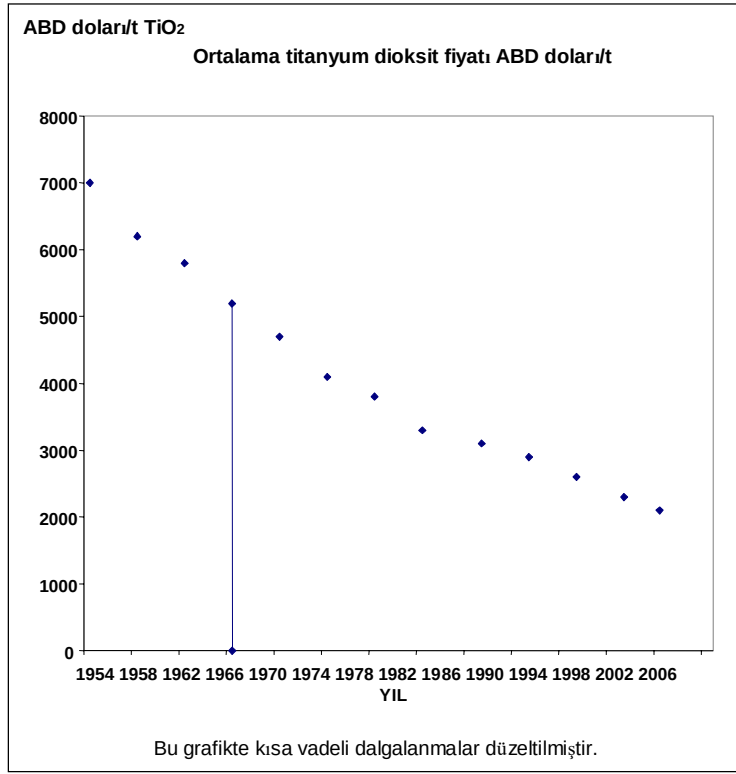
Titanyum dioksit pigmentleri I. Dünya Savaşı’nın sonundan bu yana üretilmektedir ancak, sülfat prosesi ile yüksek saflıkta anatas pigmentleri üretiminin ticari seviyelere ulaşması 1920’lerin sonlarını bulmuştur. Bu pigmentler, toksik “kurşun beyazı” gibi mevcut pigmentlerin hızla yerini almaya başlamıştır. 1940’larda rutil pigmentleri pazara sürülmeye başlamıştır. Anatas ve rutil, TiO_2 ’nin farklı kristal formlarıdır. Rutil, genellikle üstün bir pigment üretmektedir ancak tüm uygulamalar için uygun değildir.

Ticari klorür pigmenti üretimi, 1950’lerin sonlarında başlamıştır. Dünya TiO_2 pigmenti satışları 1963 itibarıyla 1 milyon ton/yıl’a ulaşmış, 1977 itibarıyla 2 milyon tonun üzerine çıkmış ve 1990’ların sonu itibarıyla 3,9 milyon tonu aşmıştır. Kurulduktan sonra, toplam TiO_2 pazarı genel olarak dünya Gayri Safi Yurtiçi Hasıla’sına (GSYH) uygun olarak büyümüştür.

Titanyum dioksit sanayisi için uzun vadeli büyüme oranı, yıllık %3’ün altındadır. 1990’ların çoğu bölümünde, Asya titanyum dioksit sanayisi büyük ölçüde, dünya uzun vadeli büyüme oranının üzerinde bir hızla büyümüştür ve bugün, dünya pazarının %20’sini temsil etmektedir. Bu oran Kuzey Amerika’da %38, Avrupa’da %30’dur. Küresel üretim kapasitesi, Avrupa’daki %30 klorür ve %70 sülfata göre yaklaşık %55 klorür ve %45 sülfat şeklindedir. Avrupa’da on yılı aşkın bir süredir yeni tesis kurulmamıştır. Bazı pazarlar özellikle ya klorür prosesi ya da sülfat prosesinden elde edilen pigmente ihtiyaç duyarken, son kullanımın yaklaşık %80’i için pigmentler, müşterinin ihtiyaçlarını eşit derecede karşılamak için bu proseslerin her biri ile üretilmektedir.

TiO_2 pigmentinin beyazlığı ve parlaklığı, baz maddenin yüksek saflık derecesinde üretilmesini gerektirmekte ve farklı kullanımlar için uygunluğu, tane boyu ve son işlem (kaplama) ile belirlenmektedir.

Şekil 3.1’de gösterildiği üzere, tüm bölgelerde son otuz yıldır reel koşullarda fiyatlarda aşağı yönlü bir trend söz konusu olmuştur ve söz konusu dönemde ortalama TiO_2 fiyatları analiz edildiğinde bu açıkça görülebilmektedir. Bunun sonucunda, tesis verimliliklerinin iyileştirilmesi ve maliyetleri azaltmak için faaliyetlerin ölçeğinin artırılması yönünde büyük çaba gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Titanyum dioksit pigmenti emtia ürünü trend fiyatları [20, CEFIC-TDMA, 2004]

Tüm bölgelerde, her bir bölgedeki arz-talep dengesindeki değişikliklere bağlı olarak, uzun vadeli tren fiyatında önem bir dalgalanma söz konusudur. Talebin değişken ve döngüsel niteliği, tesis kapasitesi artışlarının zamanında planlanmasının çok güç olduğu anlamına gelmektedir ve geçmişte, yeni kapasitenin genelde pazar yönünü aşağı çevirmeye başladığında devreye girdiği görülmüştür. Titanyum dioksit sanayisindeki döngülerin daima genel kimya sanayisi döngüsüyle eş evreli olmasının beklenmediği unutulmamalıdır.

3.1.4 Üretici şirketler

Beş şirket, küresel pazarın yaklaşık %80'ini oluşturmaktadır. 1990'ların çoğu bölümünde, sanayide kapasite fazlası ve üreticiler arasında yoğun rekabet görülmüştür.

Bu pazar koşulları, daha büyük ve maliyet açısından daha rekabetçi üreticileri destekleme eğiliminde olmuştur. Buna ek olarak, fiyatlar, üretim kapasitesinde büyük yeni yatırımlar için gerekçe oluşturmaya yetecek seviyelerde olmamıştır. Tüm bu faktörler, son dönemde sanayide belli ölçüde konsolidasyona yol açmıştır [20, CEFIC-TDMA, 2004], [8, CEFIC, 2004].

Bu doküman kapsamında yer alan Avrupa tesisleri Birleşik Krallık, Almanya, Fransa, İtalya, Hollanda, Belçika, İspanya, Finlandiya, Çek Cumhuriyeti, Polonya, Slovenya ve Norveç'te bulunmaktadır – bakınız Tablo 3.5 ve Tablo 3.6. Bununla beraber, Çek Cumhuriyeti dışında, diğer yeni Üye Devletler ile ilgili az bilgi mevcuttur.

Tesislerin çoğu 1948-1980 döneminde yapılmış ancak, son 12 yılda tamamı büyük revizyonlardan geçmiş, bir bölümü kapanmış ve yerlerini aynı sahada yeni bir tesise bırakmıştır.

Tablo 3.6'da, gittikçe sıkılaştan emisyon seviyeleriyle başa çıkmak için, sülfat yoluna dayalı eski tesisler başta olmak üzere Avrupa TiO₂ sanayisine ilişkin çok yüksek maliyet yükü sunulmaktadır. Sanayinin ekonomik durumundan dolayı, tabandan yeni tesislerin yapılması ihtimali bulunmamaktadır ancak trend, mevcut tesislerde darboğazı aşma veya yeni akımlar tesis etme yönündedir. Ortalama, çevresel iyileştirme, işletme maliyetlerini %10 - 15 oranında artırmıştır.

Şirket	Yer	Proses yolu	Çevresel sermaye maliyeti (Capex), milyon avro	Capex dönemi	Fabrika işletmeye girme yılı
Şirket A	Fredrikstad, Norveç	Sülfat	20	1988 - 1999	1916
	Langerbrugge, Belçika	Klorür ⁽¹⁾	75	1987 - 1999	1957 (SP) 1989 (CP)
	Nordenham, Almanya	Sülfat	70	1986 - 1999	1969
	Leverkusen, Almanya	Klorür ve Sülfat	125	1982 - 1999	1972 1927
Şirket B	Grimsby, Birleşik Krallık	Sülfat	59	1990 - 1999	1948
	Greatham, Birleşik Krallık	Klorür	19	1990 - 1999	1971
	Huelva, İspanya	Sülfat	67	1990 - 1999	1973
	Calais, Fransa	Sülfat	146	1990 - 1999	1967
	Scarlino, İtalya	Sülfat	40	1985 - 1999	1974
Şirket C	Pori, Finlandiya	Sülfat	96	1980 - 1999	1961
Şirket D ⁽²⁾	Rotterdam, Hollanda	Klorür	160	1989 - 1999	1961 ⁽³⁾
	Uerdingen, Almanya	Sülfat	34 200	1992 - 2000 1991'e kadar	1957
Şirket E	Stallingborough, Birleşik Krallık	Klorür	61 ⁽⁴⁾	1987 - 2000	1968
	Le Havre, Fransa	Sülfat			
	Thann, Fransa	Sülfat	33	1989 - 2001	1922
Şirket F	Prerov, Çek Cumhuriyeti	Sülfat	15	1990 - 1999	1968
Şirket G	Duisburg, Almanya	Sülfat	125	1987 - 1994	1962
Şirket H	Police, Polonya ⁽⁵⁾	Sülfat	11	1995 - 2003	1977
Şirket I	Celje, Slovenya ⁽⁶⁾	Sülfat	?	?	?

(1) Belçika Langerbrugge sülfat tesisi 1989'da kapanmış aynı sahada 1989'da bir klorür tesisi işletmeye girmiştir.
(2) Belçika Antwerp tesisi, ekonomik olarak çalıştıracak ünite olarak çok küçük olmasından dolayı 2001'de kapanmıştır.
(3) Hollanda Rotterdam sülfat tesisi kapatılmış ve 1990'da bir klorür tesisi işletmeye girmiştir.
(4) 1996'da kapanan Stallingborough sülfat tesisi için harcanan 4,8 milyon avro dahil
(5) Polonya tesisiyle ilgili veriler, sunulan yeni bilgilere dayanmaktadır.
(6) AB-25 ölçeğine de dahil edilmesi gereken veriler, Slovenya Celje TiO₂ tesisi verileridir.

Tablo 3.6 Çevresel iyileştirme sermaye maliyetleriyle birlikte TiO₂ sanayisi tesis bilgileri [20, CEFIC-TDMA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]

Son on yıl veya yaklaşık bir sürede, TiO₂ üreten AB-25 şirketlerinin çevre kültüründe çok olumlu değişiklikler olduğunu söylemek gerekir. Bu şirketlerin tutumları, koruyucu tutumdan proaktif tutuma evrilmiştir. Bu aşağıdakilerle ortaya konulmaktadır:

- AB-15'te bu dokümanda sayılan tüm şirketler, Üçlü Sorumluluk (Responsible Care) programını imzalamıştır.
- 19 tesisin altısı ISO 14001 veya EMAS almış, dolayısıyla sürekli çevresel iyileştirme programına bağlı olmuştur.
- Yedi tesis, bu yönetim standartlarını sağlamak için aktif bir şekilde çalışmaktadır.
- 12 tesis, genel kullanıma açık yıllık çevre raporları yayınlamaktadır.

Bu faktörler, şirketlerin ekipmanları kademeli olarak yükseltmeleri ve tesis yönetimlerini iyileştirmelerine yol açmıştır.

AB-25'te, Tablo 3.5'te sunulduğu üzere toplam 19 üretim sahası ve 20 TiO₂ tesisi bulunmaktadır. Tesislerin büyüklüğü, 30 kt/yıl - 150 kt/yıl arasında değişmektedir (bakınız 1.1.5.2 no'lu madde). Avrupa genelinde TiO₂ imalatında yaklaşık 7000 kişi doğrudan istihdam edilmektedir [20, CEFIC- TDMA, 2004], [8, CEFIC, 2004].

3.2 Titanyum dioksit – klorür prosesi

3.2.1 Giriş

Titanyum dioksit, iki temel prosesten biri ile üretilmektedir: 3.2 no'lu maddede yer alan klorür prosesi ile 3.3 no'lu maddede yer alan sülfat prosesi. Her iki proseste, saf titanyum dioksit tozu, mineral hammaddesinden çıkarılarak, yukarıda tanımlanan farklı altlıklara etkin bir şekilde dahil edilmeye uygun olacak şekilde tasarlanan muhtelif ürünlerin üretimi için öğütülüp işlenmektedir. Bu iki prosesin mevcut halleri, yaşam döngüsü değerlendirme tekniklerinin kullanımı ile çevresel olarak eşdeğer olarak gösterilmiş olsa da [20, CEFIC-TDMA, 2004] (bakınız 3.4.5 no'lu madde), iki proses esas olarak çoğu yönden birbirinden farklıdır. Bu nedenle, bu dokümanda, prosesler ile bunların emisyon azaltım teknikleri ayrı ayrı ele alınmaktadır. İki prosesin karşılaştırması, 3.4 no'lu maddede verilmektedir.

3.2.2 Uygulanan proses ve teknikler - klorür prosesi

Şekil 3.2'de gösterildiği üzere, klor gazı proseste bir ara ürün olarak kullanılmakta ve yeniden kullanım için geri kazanılmaktadır. Klorür prosesinde, doğal rutil (%95 TiO_2), titanyumca zengin cüruf ve sentetik rutil (%90 – 93 TiO_2) olmak üzere geniş yelpazede cevher işleminden geçirilebilmektedir. Cevher beslemesi içeriğindeki demir gibi katışkılar, net klor kaybıyla sonuçlandığı için, klor kayıplarını en aza indirmek amacıyla yüksek kontrasyonlu cevherler tercih edilmektedir. Düşük TiO_2 içerikli hammaddeler için önemli miktarlarda tamamlama klor gazı gerekmektedir.

3.2.2.1 Hammadde ithalatı ve hazırlama

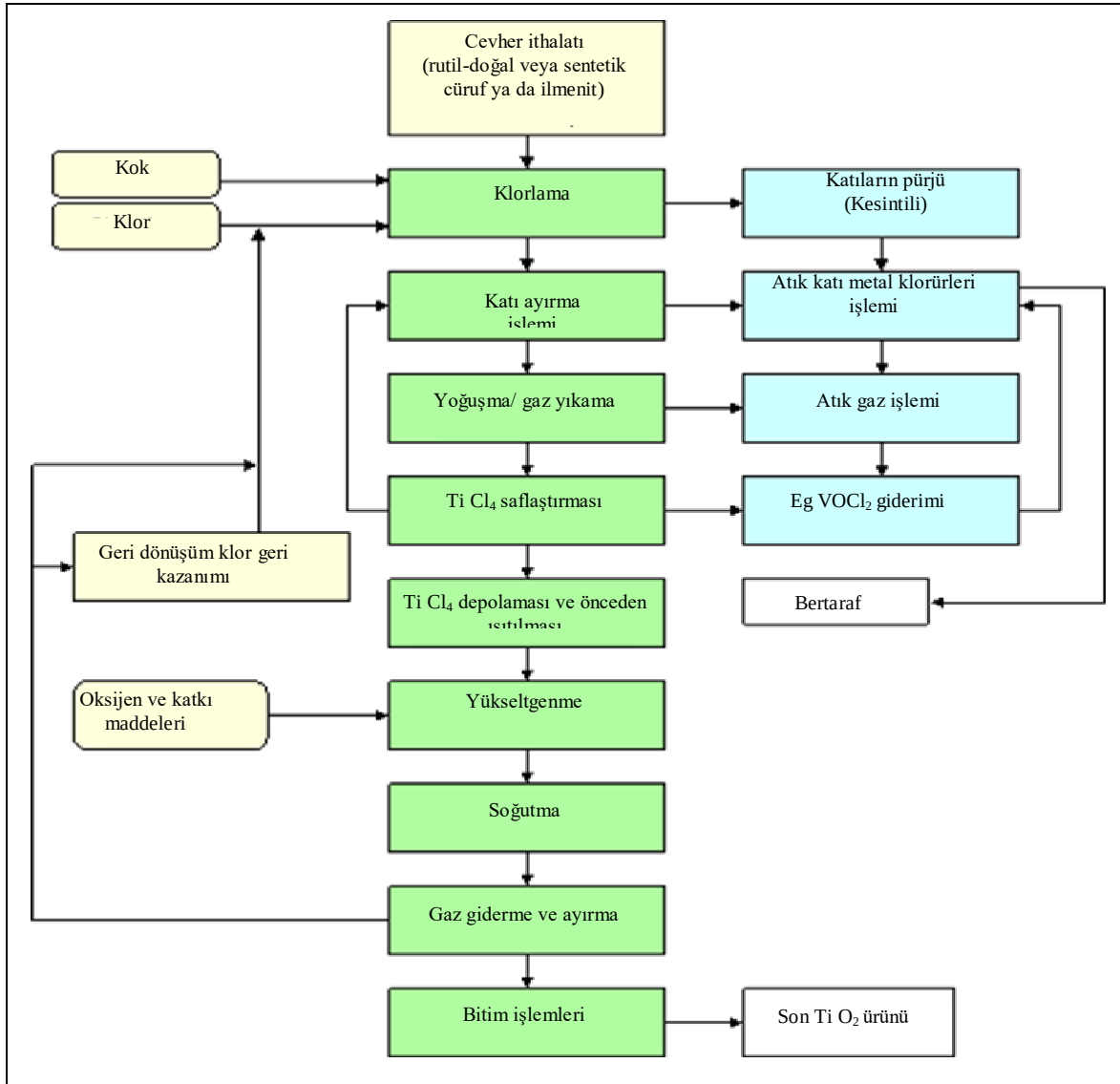
Titanyum dioksit içeren cevher, Avrupa dışından temin edilmektedir. Geçmişte cevheri, normalde yüksek tenörlü mineral rutil oluşturmuştur ancak, son yıllarda bu gittikçe nadir bulunmaya ve pahalı olmaya başlamış ve TiO_2 içeriği yapay olarak yükseltilecek bir malzeme ile değiştirilmiştir. Bu malzeme, içeriğindeki demirin kendi başına kullanılmak üzere çıkarıldığı, yüksek fırın cürufu veya metallerin (esas olarak demir), seyreltik asitle liçlendiği sentetik rutil olabilmektedir. Bu işlem genelde primer cevherin taşocağı sahasında yapılmaktadır. Bu cevher zenginleştirme proseslerinin çevresel etkisi, klorür prosesinin alternatif sülfat prosesi ile kapsamlı çevresel karşılaştırması yapılırken dikkate alınmaktadır.

İki prosesi karşılaştırmak için kullanılan bir yaşam döngüsü değerlendirmesinde (bakınız 3.4.5 no'lu madde), modern TiO_2 imalat prosesleri ile ilgili genel çevresel yükü analiz etmek için hem enerji kullanımı hem TiO_2 cevher zenginleştirme proseslerinden kaynaklanan ilişkili emisyonlar dikkate alınmaktadır.

Yaş yöntemlerle yükseltilecek cevher tedarikçileri, orijinal hammaddenin liçi ve atıkların bertarafı için çevresel olarak kabul edilebilir yöntemleri kullanmaya özendirilmelidir. Burada, atık akımlarından eş ürünlerin geliştirilmesi için potansiyel bulunmaktadır. ISO14001'in temel prensibi, tedarikçi ve müşterilerin çevresel iyileştirmelere bağlı kalmasının gerekli hale getirilmesidir ve bu net bir örneği oluşturmaktadır.

Benzer şekilde, cüruf üreticileri, cüruf üretiminde, aktif bir çevresel politika prosedürlere sahip olmaya özendirilmelidir.

Yaş mineral hammadde, sorun olmadan yığınlarda depolanabilmektedir ancak, titanyum dioksit tesisine beslenmesinden önce, cevher kuru olmak zorundadır. Genellikle, cevherin kurutulmasına gerek yoktur ancak, nem şartnamesinin aşılması halinde, kurutma genellikle yaklaşık 120 °C'de, doğrudan ısıtılan baca gazı kurutucularında gerçekleştirilmektedir. Mevcut durumda, klorinatör “blow-over”ından alınan cevher ve kok malzemesinin yaş halde geri kazanımının gerçekleştirildiği ve yeniden kullanım öncesinde kurutulmak durumunda olduğu bir tesis dışında, Avrupa tesislerinin herhangi birinde hammadde kurutması gerçekleştirilmemektedir. Kuru toz, siklon ve filtreler ile baca gazından ayrılarak, klorinatörlere beslenmektedir.



Şekil 3.2 Genel akış şeması – TiO₂ klorür prosesi yolu [20, CEFIC-TDMA, 2004]

Hammadde satın alma kararları çok boyutludur (ekonomi, tesis işletilebilirliği, ürün kalitesi, azaltım maliyeti, atık bertarafı, vb.) ve zaman içinde değişebilmektedir. Gereken saflıkta hammadde, hammadde alım stratejisi kapsamında belirlenen bir dizi şartnameye göre satın alınmaktadır. Kritik faktörlerden birini, katışkılar konusu oluşturmakta, bu nedenle, titanyum cevherinin saflık kontrolü, üretim prosesinde önemli bir rol oynamaktadır.

Burada iki temel sorun bulunmaktadır. Bazı ağır metal katışkıları, son ürünlerdeki kalıntı seviyeleri beyazlık ve parlaklığı etkileyebildiğinden kabul edilebilir değildir. Bir diğer sorun, bazı cevherlerde bulunan Doğal Olarak Oluşan Radyoaktif Maddeler'in (NORM) kalıntı seviyeleridir. Bu, söz konusu hammaddelerle, işlemenin 96/29 sayılı Euratom Direktifi'ne [22, Euratom, 1996] tabi olduğu, bunun da cevher taşıma ve bazı atıkların bertarafının maruz kalma değerlendirmesine tabi olduğu anlamına gelebilecektir.

Şirketler, Euratom gereğince personeli ve çevreyi korumak için tüm gerekli önlemleri almaktadır.

Diğer ana katı hammadde, klorlama prosesinde akışkanlaştırma için uygun granüler formda ihtiyaç duyulan kaktır.

3. Bölüm

Kurutmanın gerekli olması halinde, bu normal fırın gaz emisyonlarıyla (NO_x , SO_x , vb.) sonuçlanmaktadır ancak, sahada hammadde hazırlamada ana sorunu, malzemelerin hareketi sırasındaki toz emisyonları oluşturmaktadır. Normalde bu, toz yeniden kullanım için siklon ve filtrelerde toplanmak üzere, cevher basıncı azaltılmış kapalı sistemlerde taşınarak kontrol edilmektedir.

Tablo 3.7’de, klorür prosesi yoluna dayalı titanyum dioksit sanayisi ana mineral hammaddelerinin bileşenleri sunulmaktadır.

Hammadde tipi	Bileşen	Oran (% olarak kütle içeriği)
Mineral rutil	TiO_2	95-96
Cüruf	TiO_2	86-87
Sentetik rutil	TiO_2	90-93

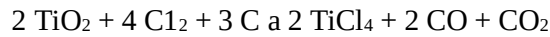
Tablo 3.7 Titanyum dioksit sanayisi ana mineral hammaddeleri bileşenleri [20, CEFIC-TDMA, 2004]

Bu aşamadaki bir başka ana hammadde, herhangi bir tamamlama kloru genellikle sıvı olarak tankerle alınmak üzere, daima proseste geri dönüşümü sağlanan klordur. Klorun tehlikeli niteliği, klorür prosesinin temel tasarımını etkileyen ana özelliktir. Bu, prosesin ilk ana aşamalarının (“black end”) tamamen kapalı ve yüksek bütünlük içerisinde olduğu anlamına gelmektedir. Avrupa’da, tüm prosesler, sırasıyla ayrıntılı tehlike değerlendirmelerinin yapılmasını ve çevreye verilen klor emisyonlarının minimumda tutulmasını gerektiren Seveso II AB Direktifi kuralları [23, The Council of the EU, 1996] ve Titanyum Dioksit Uyumlaştırma Direktifi [21, The Council of the EU, 1992] ile kontrol edilmektedir. Klor, tesis yerine bağlı olarak boru hatı, demiryolu veya karayolu ile teslim edilmektedir.

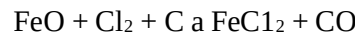
Saf gaz oksijen, titanyum tetraklorürün tam yükseltgenmesi için elzemdir. Bu normalde, boru hattı ile tesis dışından elde edilmektedir ancak, TiO_2 tesisine yakın bir sıvılaştırma tesisinin bulunması maliyet etkin olabilmektedir. Nem girişini en aza indirmek için sızdırmazlık pürj gazı olarak gittikçe daha fazla azot gazı (aynı kaynaktan elde edilmektedir) kullanılmaktadır.

3.2.2.2 Klorlama

Titanyum dioksit ve kok içeren cevher, 1000 °C’de klor gazı ile ekzotermik reaksiyonun gerçekleştiği akışkan yataklı bir reaktöre beslenmektedir. Ana reaksiyon aşağıda verilmektedir:



Demir oksit gibi katışkılar, benzer bir şekilde reaksiyona girecektir:



Silika ve zirkonyum gibi katışkılar, klorlanmamakta ve reaktörde birikebilmektedir. Bununla beraber, atık gazlarla birlikte ince kısımların doğal sürtünmeli aşınımı ve taşınması söz konusudur ve bu, söz konusu ince kısımların birikmesini önlemek için yeterli olabilmektedir. Aksi takdirde, katıların fperiyodik olarak giderilmesi gerekecektir. Reaktörler, yaklaşık yılda bir kez tam yatak değişimi gerektirebilmektedir.

Bir yerde, kok ve reaksiyona girmeyen yatak malzemesi ayrılmakta ve hammadde beslemesi olarak yeniden kullanılmaktadır.

3.2.2.3 Katı ayırma işlemi

Titanyum tetraklorür ile birlikte diğer uçucu metal klorür katışkılarının ortaya çıkan buharları, bazı katışkılarının giderilmesini sağlayan geri dönüşümü sağlanmış soğuk TiCl_4 ile soğutulmaktadır.

3.2.2.4 Atık katı metal klorürleri işlemi

Katı metal klorürleri genellikle, düzenli depolama alanına katı atık olarak bertaraf edilmeden önce artık metalleri çözünmez hale getiren kireçle nötralize edilmektedir. Geçmişte, klor geri kazanımı amacıyla metal klorür işlemi için birçok girişimde bulunulmuştur. Bunlar genellikle, ilmenit gibi düşük $TiCl_2$ içeriğine sahip hammaddeleri kullanma hedefiyle yapılmıştır. Bu gelişme, hiçbir zaman ticari başarıya ulaşmamıştır. Bir tesiste, cevher ve kok, bu aşamada önce metal klorür akımından ayrılmakta ve filtrelenerek, hammadde olarak yeniden kullanım için depolanmaktadır. Bir başka tesiste, ayrılmış olan kokun ticari satışı yapılmakta, aynı tesis demir ikiklorür ($FeCl_2$) satışa sunmaktadır.

3.2.2.5 Yoğuşma

Titanyum tetraklorürün çoğu, gaz akımından yoğuşmakta ve özel bir depolama tesisine pompalanmaktadır. Depoya pompalanan soğuk tetraklorür ile jet yıkama yoluyla gaz akımından fazla katışkılar ve tetraklorür giderilmektedir. Daha sonra gaz akımı, atık gaz işlemine verilmektedir.

3.2.2.6 Atık gaz işlemi

Bakınız aşağıda 3.2.2.14 no'lu madde – Gazlar için azaltım sistemleri.

3.2.2.7 Damıtma

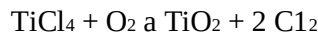
Damıtma yoluyla $TiCl_4$ 'ün ileri saflaştırması gerçekleştirilmekte ve damıtma ürünü, sonraki ardıl kullanımları veya ihracat için depolanmaktadır.

3.2.2.8 Vanadyum oksiklorür giderimi

Vanadyum oksiklorür, titanyum tetraklorüre benzer termal özelliklere sahiptir ve damıtma öncülünde ayrılmamaktadır ayrıca, konvansiyonel ayırmalı damıtma ile ayrılmayacaktır. Ayırma, damıtmakta olan sıvıya uygun miktarda madensel veya organik yağ ilavesiyle gerçekleştirilmektedir. Vanadyum oksiklorür bu yağ ile kompleks oluşturmakta ve şlam olarak ayrılmakta, bu şlam, proses akımından giderildiği katı ayırma işlemine geri verilmektedir.

3.2.2.9 Yükseltgenme

Depoda, sıvı titanyum tetraklorür ve oksijen, karışım öncesinde ön ısıtmaya tabi tutulmaktadır. $TiCl_4$ 'ün titanyum dioksit ve klor yükseltgenmesi, bir plazma ark fırını veya toluen yakıtlı fırında, oksijen enjeksiyonu kullanılarak 900 – 1000 °C ve 1500 – 2000 °C (genel aralık 900 – 2000 °C'dir) aralığında gerçekleştirilmektedir [20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001]. İlgili reaksiyon şu şekildedir:



Yükseltgenme fazı, ürünün bir pigment olarak kullanılmasını sağlamak için TiO_2 kristalinin nihai kalitesinin kontrolü amacıyla kullanılmaktadır. Bu prosese yardımcı olmak amacıyla, hafif metal klorürleri (genellikle alüminyum ve alkali metal klorürleri) kullanılmaktadır. Reaksiyon ürünleri, soğutulmakta ve titanyum dioksit tozu, torba filtrelerde toplanmakta, klorun geri dönüşümü sağlanmaktadır.

Oksijen temini ve depolamasının da tanımlanması gerekmektedir. Bu dokümanda yer alan beş klorür tesisinden dördü, sıvı oksijen üretim ve depolaması uzak sahalarda gerçekleştirilmek üzere boru hattı ile oksijen temin etmektedir. Bir tesisin, üretim ve depolama tesisleri komşu sahada yer alan bir yerel tedarikçisi bulunmaktadır. Düzenleme, bakım ve plansız duruşları karşılayacak şekilde yalnızca sınırlı miktarda sıvı depo ile talep üzerine temin şeklindedir. Enerji tüketimi ve ilişkili emisyonlara, LCA çalışmasında yer verilmektedir – bakınız 3.4.5 no’lu madde.

3.2.2.10 Soğutma ve ayırma

Yükseltgenme ürünü akımı, klor, oksijen ve titanyum dioksit tozunun bir karışımından oluşmaktadır. Reaktörden çıktıktan sonra, bunlar dolaylı su soğutmasıyla soğutulmaktadır. Titanyum dioksit su ile sulu hale getirilmekte ve bitim işlemi aşamasına aktarılmaktadır (bakınız 3.3.2.9 no’lu madde). Son işlem, katkı maddeleriyle koşullandırma dahil sülfat prosesi işlemine benzerdir.

Klor, iki yoldan biriyle ayrılmaktadır. Birincisinde (eski proses) klor, klorlamaya geri verilmeden önce bir sıvı titanyum tetraklorürde absorbe/desorbe edilmektedir. İkinci proseste, yükseltgenmeden çıkan klor doğrudan klorlamaya geri verilmektedir [26, EIPPCB, 2003]. Temel işleme aşamaları benzerdir.

3.2.2.11 Absorpsiyon/desorpsiyon prosesi

Eski prosesin yükseltgenme aşamasında oksit, çoğunlukla klor olan taşıyıcı gazdan ayrılmaktadır. Titanyum dioksit, su ile sulu hale getirilerek bitim işlemine verilmektedir. Klor gazı filtrelerden çekilerek, bir absorpsiyon kolonunda sıvı titanyum tetraklorürde absorbe edilmektedir. Bu sıvı depolanırken, kuyruk gazları, inertler ana proses bacasına geçmek üzere, artık klorün giderilmesi için bir yıkayıcı dizisine geçmektedir.

Klor, sıvı titanyum tetraklorürden desorpsiyon yoluyla geri kazanılmaktadır. Geri dönüşümü sağlanan klor sıvılaştırılarak, depolanmakta ve doğrudan klorlama bölümünde kullanılmaktadır.

3.2.2.12 Doğrudan klor geri dönüştürme prosesi

Bu proses, yükseltgeme reaktörleri, klorinatörlerden daha yüksek basınçta çalıştırılarak, yükseltgenmeden klorlamaya doğrudan geri dönüşümünü içermektedir. Hem yükseltgenme hem klor prosesi sisteminin tam olarak senkronize edilmesini gerektirmektedir. Yeni ve eski klor geri kazanım proseslerinde, gaz katı ayırma sistemleri benzerdir.

3.2.2.13 Bitim işlemleri

Bitim işlemleri, hem klor hem sülfat prosesinde ortaktır – bakınız 3.3.2.9 no’lu madde.

3.2.2.14 Gazlar için azaltım sistemleri

Bir miktar hidrojen klorür ve titanyum tetraklorürle birlikte karbon monoksit (proses hattında bir termal yükseltgeyici varsa bulunmaz - bakınız aşağıda), karbon dioksit içeren klorlama atık gazları, yıkama dizisine geçmektedir. Sulu yıkayıcılar HCl’yi absorbe etmekte, daha sonra, reaksiyon aşamasından kaçabilecek (slip) herhangi bir klor, kostik yıkama ile giderilmektedir.

Bu işlem, klor tespit edilmesi halinde, kullanılabilir yedek kostik çözelti enjeksiyonu ile birlikte bir özel kostik yıkayıcı ile veya kostiğin bir sulu yıkayıcıya doğrudan enjeksiyonu ile gerçekleştirilmektedir. Üretildiğinde sodyum hipoklorit satılmakta veya deşarj edilmeden önce katalitik olarak tuzlu su ve oksijene dönüştürülmektedir.

Mineralsizleştirilmiş su kullanarak yıkamanın ilk aşamasında satışa sunulabilir kalitede hidroklorik asit üretilmektedir. Avrupa'daki birçok fabrikada bu üretim gerçekleştirilmektedir.

Son birkaç yılda, kuyruk gazında bulunan karbon monoksit ve karbonil sülfürü (COS), deşarj gazlarının toksisitesini azaltan karbon dioksit ve kükürt dioksit dönüştürmek amacıyla termal dönüştürücüler tesis edilmiştir. Farklı tesislerde, belirli değişiklikler söz konusu olmaktadır:

- Gazlar yıkayıcılarda %14 ve %28 asitle yıkanarak, bir termal dönüştürücü ve son yıkayıcıya beslenmekte veya doğrudan son kostik yıkayıcıya verilmektedir. %28 hidroklorik asit, eş ürün olarak satılmaktadır. Hipoklorit satışı yapılmamaktadır. Atık kostik tesiste üretilen diğer atıklarla nötralize edilmektedir.
- Asit yıkayıcıdan sonra bir termal dönüştürücü gelmektedir. Hidroklorik asit satışı yapılmamaktadır. Hipoklorit üretilmektedir.
- Asit yıkayıcıdan sonra, yere bağlı olarak bir kostik yıkayıcı veya termal dönüştürücü gelmektedir. Hipoklorik asit, eş ürün olarak satılmaktadır. Kükürt, satışı yapılmak üzere termal dönüştürücü akımından alınmaktadır. Hipoklorit üretilmemektedir.

Proses ve depolama alanlarındaki (özellikle klor) diğer havalandırma ve basınç tahliyeleri genellikle, kostik soda çözeltisi ile yıkanmaktadır.

Bakınız ,Kimya Sektöründeki Ortak Atıksu ve Atık Gaz İşlem/Yönetim Sistemleri (CWW) MET-REF ve 8.2.4.1 no'lu madde.

3.2.2.15 Katılar için azaltım sistemleri

Klorlama aşamasından çıkan, metal klorürler, kok ve bazı cevherlerden oluşan atık katılar, tebeşir veya kireç şlamında nötralize edilmektedir. Metaller çöktürülüp stabilize edilirken ve filtre keki düzenli depolama alanına uzaklaştırılırken, sulu filtrat, uygun su ortamına deşarj edilmektedir.

Alternatif olarak, atık katılar aynı zamanda, bu maddeleri yan ürün hidroklorik asit ve oksitlere dönüştürmek amacıyla bir özel proses ile işleme tabi tutulabilmektedir. Dönüştürme prosesi, HCl oluşturmak için klorürlerin havada kavrulması ve oksitler ve reaksiyona girmeyen kokun, katı atık olarak bırakılmasını içermektedir. Bir atık ısı kazanı ile buhar verilebilmektedir. Proses, görece inert oksit üretme ve bunun bir inert dolgu maddesi olarak muhtemel kullanımı için potansiyel taşımaktadır. Ayrıca, atıkların klor içeriğinin, hidroklorik asit olarak kullanılmasını sağlamaktadır. Asidin satışının yapılması halinde, asit fazlası genellikle nötralize edilmektedir.

Kum, tuz (veya granüler TiO_2), titanyum dioksidin yükseltgeme soğutucusundan temizlenmesi için kullanılabilir. Kilitli bunkerler veya kum elekleriyle ayrılarak, düzenli depolama alanına verilmekte veya yeniden kullanılmaktadır.

3.2.2.16 Sıvılar için azaltım sistemleri

Prosesten kaynaklanan sıvı emisyonlar, çeşitli yollarla işleme tabi tutulmaktadır. Bunlar, normalde artık asiditenin nötralizasyonu ve çözünmez metal klorürlerin çöktürülmesi etkisine sahip olan gaz ve katı işleme sistemleri kapsamında olabilmektedir. Atığın önemli bir bölümü, tesisin bitim işlemleri bölümünden kaynaklanabilmektedir. Bu sıvı, kaplama prosesinden kaynaklanan askıda katı maddeler (TiO_2) ile birlikte alkali metal sülfatlar ve klorürlerin az miktarda alkalın çözeltilerinden oluşmaktadır. Bu değişiklikler, spon atığın, asidik veya alkalın olabileceği anlamına gelmektedir. Her durumda, atık bileşiminin izin sınırları, alıcı ortamın niteliğinden etkilenmektedir.

Bakınız CWW MET-REF ve 4.1 no'lu madde.

3.2.2.17 Satışa yönelik veya yeniden kullanım için eş ürünler

Yukarıda tanımlandığı üzere, çeşitli emisyon işlem sistemleri, farklı eş ürünler üretmektedir. Bunlar, sodyum hipoklorit, hidroklorik asit, kok, demir ikiklorür, metal oksit taneleri, $TiOCl_2$ çözeltisi ve kükürt kekidir (ayrıca bakınız 7.4 no'lu madde).

3.2.2.18 Satışa yönelik saflaştırılmış titanyum tetraklorür

Klorür prosesi yoluna dayalı en az bir Avrupa TiO_2 tesisinde, saflaştırılan $TiCl_4$ 'ün küçük bir bölümü tesis dışında satılmaktadır. Bu amaçla, aynı zamanda Seveso II Direktifi'ne tabi olan bir depolama tesisi bulunmaktadır [23, The Council of the EU, 1996].

Saflaştırılan $TiCl_4$ 'ün eş üretimi, pazar talebi (ayrıca, titanyum dioksit sülfat prosesinde çekirdeklenme sisteminde kullanılan $TiCl_4$ için), tesis arka ucunda proses yükünü hafifletme (yükseltgenme, soğutma, ayırma) ve tesisteki enerji dengesini en uygun şekilde ayarlama olanağı dahil olmak üzere birçok nedenle belirlenmektedir.

3.2.3 Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri - klorür prosesi

3.2.3.1 Mevcut çevre performansı

Tüm veriler, beş Avrupa klorür tesisine aittir ve 1999 yılı verileridir [20, CEFIC- TDMA, 2004]. Ayrıca, 1999 ile günümüz arasındaki boşluğu kapatmak için, biri klorür diğeri sülfat olmak üzere iki tesisin 2002 yılı çevre performansına ait iki özet örnek çalışma 3.2.3.7 ve 3.3.3.6 no'lu maddede verilmektedir. Prosesin ana aşamaları ile ilgili olarak, havaya ve suya verilen emisyonlar ile toprağa verilen atıklar sunulmaktadır. Enerji kullanımı ve su tüketimleri benzer şekilde verilmekte ancak, proses üniteleri daha az ayrıntılı olarak sunulmaktadır.

Aksi belirtilmedikçe, emisyon ve kullanımlar, kg/titanyum dioksit pigmenti tonu olarak verilmekte ve uygun olduğu durumlarda, miktar bazlı emisyonlara yer verilmektedir.

3.2.3.2 Hammadde tüketimi

3.2.3.2.1 Klorlama

Cevher kullanımı

Ana hammaddelerin TiO_2 içeriği, %85 - 95 arasında değişmektedir ve çoğu tesis, herhangi bir yılda bu malzemelerin bir grubunu kullanmaktadır. Bu durum, kullanımların doğrudan karşılaştırmasını çok anlamlı kılmamaktadır [20, CEFIC-TDMA, 2004]. TiO_2 geçiş oranına bakılarak daha yararlı bir karşılaştırma yapılabilir. Ortalama tüketimin, %5'in altında bir aralıkla, TiO_2 pigmenti tonu başına 1075 kg TiO_2 (hammadde) olduğu görülmektedir. Burada dahi maksimum ve minimum verilere çok fazla anlam yüklemek yerinde değildir zira bu veriler iki veya daha fazla farklı kullanımdan (harmanlar dahil) oluşmakta, bu bazen kullanımın fazla veya yetersiz tahmin edildiği anlamına gelmektedir [20, CEFIC-TDMA, 2004].

Malzeme	Ortalama kg/t TiO_2	Maks. kg/t TiO_2	Min. kg/t TiO_2
Besleme	1075	1145	975

Tablo 3.8 Ana hammaddelerin TiO_2 içeriği [20, CEFIC-TDMA, 2004]

Bu kutudaki en küçük değer, %100'ün üzerinde bir reaksiyon verimliliği gösteriyor gibi durduğundan bazı karışıklıklara yol açabilir, Ancak, Tablo 3.8'de sunulduğu üzere, sonuçlar kg/TiO₂ pigmenti tonu olarak bildirilmektedir [20, CEFIC-TDMA, 2004]. Resmi olarak, cevher tüketimi 1060 – 1189 kg/ton pigment aralığındadır [20, CEFIC-TDMA, 2004]. Bu rakamlar, klorlama prosesinin yüksek fizikokimyasal verimliliğini yansıtmaktadır.

Klor kullanımı

Aşağıda Tablo 3.9'da gösterildiği üzere, klor gazı proseste bir ara ürün olarak kullanılmakta ve bu gazın çoğu, yeniden kullanım için geri kazanılmaktadır. Bir bölümü ise hammaddeki katışkıların klorlanması için kullanılmaktadır.

Malzeme	Ortalama kg/t TiO ₂	Maks. kg/t TiO ₂	Min. kg/t TiO ₂
Klor	201	300	114

Tablo 3.9 Klor kullanımı

Kullanımdaki değişiklik, TiO₂ ile aynı anda klorlamaya tabi tutulacak hammaddedeki katışkı seviyesinin doğrudan fonksiyonudur.

Kok kullanımı

Klorlama reaksiyonu, karbon gerektirmektedir. Kesintisiz bir şekilde akışkan yatağına eklenen yüksek tenörlü kok ile beslenmektedir.

Malzeme	Ortalama kg/t TiO ₂	Maks. kg/t TiO ₂	Min. kg/t TiO ₂
Kok	366	429	285

Tablo 3.10 Kok kullanımı

Yukarıda Tablo 3.10'da gösterildiği gibi, özellikle izin verilebilir akışkanlaştırma hızlarında, klorinatör tasarımının bir fonksiyonu olabilmektedir. Son yıllarda, klorlanmayan partiküllerin (hem cevher hem kok) yıkayarak ayrılmasını artıran yüksek hızlarda çalıştırma trendi ortaya çıkmış olup, devre dışı bırakma ve bu inertlerin pürjü ihtiyacını azaltmaktadır. Doğurduğu olumsuz sonuç ise kok kullanımı artışı olmakta bu ise, geri kazanım ve geri kazanılan kokun yeniden kullanımı veya satışı potansiyelini beraberinde getirmektedir.

3.2.3.2.2 Katı ayırma ve atık katı metal klorürleri işlemi

Malzeme	Ortalama kg/t TiO ₂	Maks. kg/t TiO ₂	Min. kg/t TiO ₂
Kireç	137	220	91
Kömür	90		

Tablo 3.11 Kireç ve kömür kullanımı

Atık katıları indirgemek ve yararlı eş ürünlere dönüştürmek için çeşitli yeni yöntemler kullanılmaktadır. Bir tesis, metal klorürleri, metal oksit taneleri ve nominal olarak %18 hidroklorik aside ayırmak için, akışkan yataklı bir reaktörde kömür kullanmaktadır.

Bununla beraber, bu proses, teknik olarak çok sorunludur ve şu anda, mevcut biçimiyle çevresel ve ekonomik olarak etkin olup olmadığını belirlemek için yakından incelenmektedir [20, CEFIC-TDMA, 2004]. Bir başka prosesle, demir ikiklorür çıkarılmaktadır (bakınız 7.4 no'lu madde). Yukarıda Tablo 3.11'de verildiği üzere, asit fazlasını nötralize etmek ve atık metal klorürlerini stabilize etmek için kireç kullanılmaktadır.

3.2.3.2.3 TiCl_4 saflaştırması

Aşağıda Tablo 3.12’de verildiği üzere, vanadyum kompleksi oluşturmak için madensel veya bitkisel yağ kullanılmaktadır.

Malzeme	Ortalama kg/t TiO_2	Maks. kg/t TiO_2	Min. kg/t TiO_2
Yağ	5	10	2

Tablo 3.12 Yağ kullanımı

3.2.3.2.4 Yükseltgenme

Aşağıda Tablo 3.13’te verildiği üzere, titanyum tetraklorürü yükseltgemek için saf oksijen gerekmektedir. Bazı tesisler, bazı tesislerin elektrik ark (plazma) ile elde ettiği [20, CEFIC-TDMA, 2004] ısı girdisini elde etmek için toluen yakmaktadır [42, UBA-Germany, 2001]. Çoğu durumda, sıvılaştırma ve depolama tesisi uzakta yer almak üzere oksijen besleme gazı boru hattı ile temin edilmektedir.

Malzeme	Ortalama kg/t TiO_2	Maks. kg/t TiO_2	Min. kg/t TiO_2
Oksijen	467	573*	395
Toluen	(Enerji dengesine dahildir)		

* Bir tesiste, oksijen fazlasıyla çözüme bağlanan klorlama sorunlarından dolayı 1999 rakamları yüksektir.

Tablo 3.13 Titanyum tetraklorürü yükseltgemek için kullanılan saf oksijen

3.2.3.2.5 Soğutma ve ayırma

Tablo 3.14’te sunulduğu üzere, ana soğutucuları temizlemek için aşındırıcı katılar kullanılmaktadır.

Malzeme	Ortalama kg/t TiO_2	Maks. kg/t TiO_2	Min. kg/t TiO_2
Silika kumu	49	73	26
Kaya tuzu	16	29	7

Tablo 3.14 Aşındırıcı katı kullanımı

3.2.3.2.6 Bitim işlemleri

Bitim işlemlerinde bazı hammaddeler kullanılsa da bunlar bu bağlamda önemsizdir veya başka bölümlerin kapsamındadır (örneğin, kostik soda için bakınız aşağıdaki kutu).

3.2.3.2.7 Gazlar için azaltım sistemleri

Yukarıdaki prosten yayılan gazlar, HCl ile yıkanmakta ve HCl fazlası yeniden kullanılmakta veya kostik soda çözeltisi ile yıkanmakta ve yeniden satış veya ayrıştırma için sodyum hipokloride dönüştürülmektedir. Kostik soda çözeltisi kullanımı, Tablo 3.15’te verilmektedir. Bu sistemlerin çok sayıda farklı konfigürasyonu vardır.

Malzeme	Ortalama kg/t TiO_2	Maks. kg/t TiO_2	Min. kg/t TiO_2
NaOH	104	178	7

Tablo 3.15 Kostik soda çözeltisi kullanımı

3.2.3.2.8 Sıvılar için azaltım sistemleri

Burada, yukarıda 3.2.3.2.2 no'lu maddede yer alan kireç dışında herhangi bir önemli malzeme kullanımı söz konusu olmamaktadır.

3.2.3.3 Yardımcı girdi tüketimi - enerji ve su

3.2.3.3.1 Enerji

Aşağıda Tablo 3.16'da verildiği üzere, 1999'da derlenen verilere göre, klorür prosesi yolu ile titanyum dioksit pigmenti üretimine ilişkin toplam enerji tüketimi, yaklaşık ortalama 25 GJ/t olmak üzere, 17 - 29 GJ/t arasında olmuştur.

Ayrıca, bu verilerde, klor absorpsiyonu ve desorpsiyonu için fazla enerjinin (en az 4 GJ/t pigment) kullanıldığı bir tekniğin uygulanması esas alınmıştır. Bununla beraber, bu teknik, AB titanyum dioksit sanayisinde artık kullanılmamaktadır.

AB TiO₂ sanayisi tarafından, 2005'teki enerji kullanımını ayrıntılı olarak veren yeni veriler sağlanmamış olsa da enerji verimliliğinde kaydedilen ilerleme dikkate alındığında, klorür prosesi için toplam enerji kullanımının üst seviyesinin mevcut durumda 21 - 23 GJ/t ve ortalama 17 - 22 GJ/t pigment arasında olduğu bildirilmiştir [85, EIPPCB, 2004-2005] (bakınız aşağıda, Birleşik Krallık Greatham'da 1999-2002 arasında enerji tüketimi ile ilgili net düşüş trendini gösteren Tablo 3.29).

Ayrıca, Almanya Leverkusen'deki bir tesis için örnek olarak, 2001'de klorür prosesi yoluna ilişkin enerji talebinin (ortalama rakamlar) 18,8 GJ/t seviyesinde tahmin edildiği ve bu rakamdan 6,1 GJ/t'nin TiO₂ imalatı, 12,7 GJ/t pigment'in ise izleme işlemi için olduğu [42, UBA-Germany, 2001]'e bakınız.

Tablo 3.16'da, ana üretim alanlarının 1999 enerji tüketimi verilmektedir [20, CEFIC- TDMA, 2004]. Bunlar, hammadde (cevher, oksijen, vb.) üretiminde kullanılan enerjiyi içermeyen tesis enerji kullanımlarıdır. Bu kullanımlar LCA çalışmasında dikkate alınmıştır – bakınız 3.4.5 no'lu madde [20, CEFIC-TDMA, 2004].

Tesis/proses	Klorür (ortalama)	Klorür (maksimum)	Klorür (minimum)
Tarih/yıl	1999	1999	1999
Enerji TiO₂ kullanımı, cevher hazırlama - yükseltgenme (*)			
Elektrik GJ/t	2,3	3,3	1,5
Buhar GJ/t	2,4	7,6	1,3
Gaz GJ/t	3,2	6,6	1,3
Enerji: TiO₂ kullanımı, bitim işlemleri			
Elektrik GJ/t	2,6	5,7	0,8
Buhar GJ/t	6,9	10,4	7,1
Gaz GJ/t	5,7	13,2	2,8
Enerji: atık işlemi			
Elektrik GJ/t	1,7	2,9	0,5
Buhar GJ/t	0,0	0,0	0,0
Gaz GJ/t	0,0	0,0	0,0
Ağır fuel oil GJ/t	0,0	0,0	0,0
Tesis başına genel enerji toplamı	24,8	28,7	17,4
(*) Yükseltgenmeye kadar 1999 ortalama ve maksimum enerji tüketim rakamları, tesislerin bazılarındaki dolaylı, daha enerji yoğun klor geri dönüşüm işlemini içermektedir. Bu teknik, AB TiO ₂ sanayisinde artık kullanılmamaktadır.			

Tablo 3.16 Klorür prosesine dayalı TiO₂ üretimi 1999 enerji tüketimi [20, CEFIC-TDMA, 2004]

3. Bölüm

Ayrıca, farklı tesislerin aynı fonksiyonu yerine getirmek için farklı enerji kaynaklarını kullandığı [20, CEFIC-TDMA, 2004], dolayısıyla yukarıdaki 1999 veri satırının, tüm tesisler için, değişikliklerin açıklanmasına yardımcı olan ortalama, maksimum ve minimum rakamları içerdiği unutulmamalıdır [20, CEFIC-TDMA, 2004].

Sülfat prosesinde olduğu gibi, enerji kullanım analizi basitleştirilmiştir [20, CEFIC-TDMA, 2004]. Daha önce açıklandığı üzere, atık işlemi görece az enerjiye ihtiyaç duymaktadır zira bu işlem etkin bir şekilde, hammaddenin TiO_2 içeriği artışı sırasında hammadde üretiminde gerçekleştirilmektedir [20, CEFIC-TDMA, 2004].

3.2.3.3.2 Su

Tablo 3.17’de görüldüğü üzere, su kullanımı konusunda, kolayca açıklanamayan büyük bir farklılık söz konusudur. Yerel su yeterliliğinin bu konuda belli ölçüde etkisi olması muhtemeldir [20, CEFIC-TDMA, 2004]. Su kullanımı, oldukça karmaşık bir konudur ve doğrudan tesislerarası karşılaştırma yapmak zordur ancak, suyun yeniden kullanımı dahil yıllık su kullanımının azaltılmasına yönelik hedeflerin belirlenmesine yardımcı olabilmektedir.

Tesis/proses	Klorür ortalamarı (m^3/t)	Maksimum klorür (m^3/t)	Minimum klorür (m^3/t)
Tarih/yıl	1999	1999	1999
Arıtılmış	21,49	43,14	10,95
Arıtılmamış	11,0	17,0	0,0
Buhar üretiminden çıkan arıtılmış su	1,82	3,65	0,76
Tesis başına su toplamı	34,5	48,0	22,6

Tablo 3.17 Klorür prosesi su tüketimi

Yukarıdaki veriler, tüm tesisler için, değişikliklerin açıklanmasına yardımcı olan ortalama, maksimum ve minimum verilerdir ve alıntılanan toplamalar mutlaka kolon toplamaları olmamaktadır [20, CEFIC-TDMA, 2004].

3.2.3.4 Havaya verilen emisyonlar

Ana prosesin niteliğinden dolayı, gaz atıkların çoğu ortak bir yıkama sisteminden geçerek, tek bir bacadan atmosfere verilmektedir. Ana işleme ünitelerinin etkinlik ve verimliliğinin değerlendirilmesi amacıyla, ana gaz emisyonları, kendi en muhtemel kaynağına paylaştırılmıştır.

3.2.3.4.1 Hammadde ithalatı ve hazırlama

Toz, burada en önemli sorundur ve hazırlama aşaması, toz emisyonlarının kesintili kaynağını oluşturmaktadır. Kendi özel rejimlerinden dolayı farklı tesislerde ölçüm sıklığı konusunda büyük farklılık söz konusudur. Örneğin, bir tesis rutin ölçümleri yapmamakta ancak izleme işlemi için personel kullanılmaktadır. Bu, verilerin birleştirilmesini zorlaştırmaktadır. Toz ve NO_x emisyonları, Tablo 3.18’de verilmektedir.

Havaya verilen emisyonlar		
Yayılan madde	Toz	NO_x
İşlem yöntemi	Torba filtre	
kg/t TiO_2 (ortalama)	0,002	0,008
kg/t TiO_2 (maks.)	0,005	0,016
kg/t TiO_2 (min.)	0,000	0,000
Toplama dönemi	1999	1999
Veri sayısı (ortalama)	91750	4000
Tipik miktar bazlı değer	Toz	NO_x
mg/Nm^3 (ortalama)	18	54

Tablo 3.18 Toz ve NO_x emisyonları – TiO_2 üretimi, klorür prosesi [20, CEFIC-TDMA, 2004]

NO_x, hammaddenin kurutulması gerektiğinde ısıtıcının egzoz gazı ile yayılmaktadır. Bir tesiste, geri kazanılan cevher ve kok kurutulmaktadır.

3.2.3.4.2 Klorlama

Klorlama aşamada havaya verilen emisyonlar aşağıda Tablo 3.19’da verilmektedir.

Havaya verilen emisyonlar							
Yayılan madde	CL= +/2	CO	COS	CO ₂	SO ₂	NO _x	HCl
İşlem yöntemi	Su, asit veya kireç yıkamanın izlediği yükseltgeyici						
kg/t TiO₂ (ortalama)	0,003	159	2,39	923	1,14	0,10	0,10
kg/t TiO ₂ (maks.)	0,008	297	3,99	1790	4,00	0,12	0,16
kg/t TiO ₂ (min.)	0,000	0	0,00	56	0,01	0,07	0,05
Toplama dönemi	1999	1999	1999	1999	1999	1999	1999
Veri sayısı (ortalama)	18	15	8	11	11	11	192
Tipik miktar bazlı değer	Cl₂	CO	COS	CO₂	SO₂	NO_x	HCl
mg/Nm³ (ortalama)	1	1570	21	49344	286	51	35

Tablo 3.19 Klorlama kaynaklı havaya verilen emisyonlar – TiO₂ üretimi, klorür prosesi [20, CEFIC-TDMA, 2004]

Klor emisyonları nadirdir ve maksimum verimlilik için genellikle paket püskürtme kulelerinde su veya kostik yıkaması ile kontrol edilir. Atık gazda az miktarda HCl kalmaktadır. Günümüzde tüm tesislerde CO ve COS yakılması için yükseltgeyiciler bulunmaktadır.

Yükseltgeyici aşamasında üretilen ısı, buhar vermek için geri kazanılmaktadır. Veriler aynı zamanda, ölçüm yılındaki (1999) bazı ünitelerin işletmeye sokma ve devreye alma durumlarını yansıtmaktadır. COS ve CO yakılması için doğal gaz kullanılmakta, bunun sonucunda NO_x, CO₂ ve SO₂ emisyonları ortaya çıkmaktadır [20, CEFIC- TDMA, 2004].

Ayrıca, özellikle SO₂ emisyonlarına bakıldığında, yukarıda Tablo 3.19’da verilen 1999 verilerinin, proste kullanılan girdi petrol kokundaki %0,8 – 1,0 kükürt içeriğini gösterdiği unutulmamalıdır [20, CEFIC-TDMA, 2004]. 2005’te, yalnızca kükürt içeriği %1,0 - 1,8 olan, proste daha yüksek SO₂ emisyonlarına yol açan kok satın alınabildiği bildirilmektedir [85, EIPPCB, 2004-2005].

3.2.3.4.3 Katı ayırma işlemi

Yayılan madde	HCl
İşlem yöntemi	Asit yıkama
kg/t TiO₂ (ortalama)	0,0037
kg/t TiO ₂ (maks..)	0,0070
kg/t TiO ₂ (min..)	0,0003
Toplama dönemi	1999
Veri sayısı (ortalama)	2

Tablo 3.20 Hidrojen klorür emisyonları verileri

Tablo 3.20’de verilen hidrojen klorür emisyonları verileri, tek bir tesise aittir – miktar bazlı veri bulunmamaktadır.

3.2.3.4.4 Atık katı metal klorürleri işlemi

Havaya verilen emisyonlar			
Yayılan madde	NO _x	HCl	Toz
İşlem yöntemi	Yakma	Yıkayıcı kule	Yok
kg/t TiO ₂ (ortalama)	1,40	0,6	0,5
Toplama dönemi	1999	1999	1999
Veri sayısı (ortalama)	4	Sürekli	4

Tablo 3.21 Atık katı metal klorürleri işlemi kaynaklı havaya verilen emisyonlar

Tablo 3.21’de görüldüğü üzere, emisyonların tamamı metal klorürleri işlemini, çürük gazların söndürüldüğü ve yıkandığı kömür yakıtlı akışkan yatakta gerçekleştiren tesise aittir. Miktar bazlı değer bulunmamaktadır.

3.2.3.4.5 Yoğuşma

Herhangi bir gaz emisyonu yoğuşmaya paylaştırılmamıştır ancak, buradan bazı artık HCl ortaya çıkması muhtemeldir.

3.2.3.4.6 Atık gaz işlemi

Bakınız aşağıda 3.2.3.4.9 no’lu madde – Gazlar için azaltım sistemleri.

3.2.3.4.7 Yükseltgenme

Tüm tesisler, yükseltgenme için tetraklorür beslemesinin ön ısıtmasında gaz veya buhar kullanmaktadır. Bir tesisten alınan emisyon verileri, Tablo 3.22’de verilmektedir.

Havaya verilen emisyonlar	
Yayılan madde	SO ₂
İşlem yöntemi	Yok
kg/t TiO ₂ (ortalama)	0,14
Toplama dönemi	1999
Veri sayısı (ortalama)	6
Tipik miktar bazlı değer	SO ₂
mg/Nm ³ (ortalama)	2

Tablo 3.22 Yükseltgenme kaynaklı havaya verilen emisyonlar

3.2.3.4.8 Bitim işlemleri

Toz, başlıca sorunu oluşturan emisyondur ve tozu en az miktarda tutmak için düzenli sıkı kontrol önlemleri uygulanmaktadır. Bu, bir çevre sorunu olduğu kadar, mesleki hijyen sorunudur. Bitim işlemleri bölümünden kaynaklanan toz ve NO_x emisyonları, Tablo 3.23’te verilmektedir.

Havaya verilen emisyonlar		
Yayılan madde	Toz	NO _x
İşlem yöntemi	Torba filtre	
kg/t TiO ₂ (ortalama)	0,158	0,020
kg/t TiO ₂ (maks.)	0,400	0,020
kg/t TiO ₂ (min.)	0,002	0,020
Toplama dönemi	1999	1999
Veri sayısı (ortalama)	7	4
Veri sayısı (maks.)	18	4
Veri sayısı (min.)	1	4
Tipik miktar bazlı değer	Toz	NO _x
mg/Nm ³ (ortalama)	21	

Tablo 3.23 Toz ve NO_x , bitim işlemleri bölümü – TiO₂ üretimi, klorür prosesi [20, CEFIC-TDMA, 2004]

3.2.3.4.9 Gazlar için azaltım sistemleri

Prensip, iki azaltım sistemi kullanılmaktadır. Her iki sistemde de yıkama dizileri kullanılmaktadır. Aralarındaki fark, sıvı ortamlı sistemde kostik soda kullanılması ve eş ürün olarak hipoklorit üretilmesidir. Diğer sistemde ise su kullanılmakta ve satış veya yeniden kullanım için hidroklorik asit üretilmektedir. Hangi sistemin tercih edileceği ile ilgili seçim, eş ürünlerle ilgili yerel pazara bağlı olmaktadır.

3.2.3.5 Suya verilen emisyonlar

3.2.3.5.1 Atık katı metal klorürleri işlemi

Suya verilen metal emisyonları, Tablo 3.24'te verilmektedir.

Suya verilen emisyonlar				
İşlem yöntemi	Gereken şekilde nötralizasyon			
Yayılan madde	Fe	Hg	Cd	Diğer metaller*
Toplama dönemi	1999	1999	1999	1999
Veri sayısı (ortalama)	75	130	156	209
Veri sayısı (maks.)	183	365	365	365
Veri sayısı (min.)	12	52	52	52
kg/t TiO ₂ (ortalama)	2,3	8.56 E - 06	5.76 E - 05	1,334
kg/t TiO ₂ maks.	8,8	2.00 E - 05	1.80 E - 04	2,000
kg/t TiO ₂ min.	0,0001	1.60 E - 08	8.00 E - 08	0,003
Tipik miktar bazlı derişimler	Fe	Hg	Cd	Diğer metaller*
mg/l	0,56	0,0002	0,0012	32,6
Not: Klorür prosesine dayalı Alman TiO ₂ tesisinden alınan veriler genelde yukarıda belirtilen verilerle uyumludur zira nötralizasyon sonrası atık katı metal klorürleri emisyonu aşağıdaki şekilde bildirilmektedir: Fe – 0,011 kg/t TiO ₂ ; Hg – 2,2 E - 07 kg/t TiO ₂ ; Cd – 2.2 E - 07 kg/t TiO ₂ ; Diğer metaller – 0.0025 kg/t TiO ₂ .				
* Diğer metaller: Manganez (Mn), Vanadyum (V), Titanyum (Ti), Çinko (Zn), Krom (Cr), Kurşun (Pb), Nikel (Ni), Bakır (Cu), Arsenik (As). Diğer metaller grubunda, titanyum (Ti) ve manganezin (Mn), yukarıda sayılan geriye kalan metallerle göre çevre için çok daha az zararlı olduğu unutulmamalıdır.				
Geriye kalan metallerin (V, Zn, Cr, Pb, Ni, Cu, As) emisyon seviyesi, <0,1 kg/t TiO ₂ pigment olarak tahmin edilmektedir [85, EIPPCB, 2004-2005].				

Tablo 3.24 Suya verilen metal emisyonları – klorür yolu ile TiO₂ üretimi [20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001]

3.2.3.5.2 Yoğuşma ve gaz yıkama

Suya verilen hidroklorik asit ve askıda katı madde emisyonları, Tablo 3.25’te verilmektedir.

Suya verilen emisyonlar		
İşlem yöntemi	Lagün	
Yayılan madde	HCl	Askıda katı maddeler
Toplama dönemi	1999	1999
Veri sayısı (ortalama)	365	365
kg/t TiO ₂ (ortalama)	16	0,36

Tablo 3.25 Suya verilen hidroklorik asit ve askıda katı madde emisyonları

Bunlar, yalnızca tek bir tesisten alınan bilgilerdir ve HCl değerinin görece yüksek olduğu ve bu değer düşürülmesi için değişikliklerin yapılmakta olduğu unutulmamalıdır. Miktar bazlı derişim bulunmamaktadır.

3.2.3.5.3 Bitim işlemleri

Suya verilen askıda katı madde ve klorür emisyonları, Tablo 3.26’da verilmektedir.

Askıda katı maddeler (temelde inert titanyum dioksit partikülleri ve bazı tesislerde, nehir veya deniz suyundan alınan katılardır), bu bölüme atfedilebilir tek önemli sulu emisyonudur ancak burada, düzenleme kolaylığı bakımından, sıvı atıkla ilgili klorür iyonu değerlerine de yer verilmektedir. Sodyum sülfat formunda kaplama prosesinden gelen çözünür sülfat iyonlarının belli bir miktarının, bitim işlemleri bölümünde serbest kaldığı ifade edilebilir.

Suya verilen emisyonlar		
İşlem yöntemi	Filtrasyon, çökeltme	
Yayılan madde	Askıda katı maddeler	Klorür
Toplama dönemi	1999	
Veri sayısı (ortalama)	98	
Veri sayısı (maks.)	183	
Veri sayısı (min.)	12	
kg/t TiO ₂ (ortalama)	4,64	164
kg/t TiO ₂ maks.	11,10	330
kg/t TiO ₂ min.	0,57	38
Tipik miktar bazlı derişim	Askıda katı maddeler	Klorür
mg/l	5,23	185

Tablo 3.26 Suya verilen askıda katı madde ve klorür emisyonları – TiO₂ klorür prosesi [20, CEFIC-TDMA, 2004]

Suya verilen klorür emisyonları aralığı, bir başka ifadeyle yukarıda Tablo 3.13’te verilen klorür prosesi yoluna ilişkin 38 - 330 kg/t TiO₂ pigment karakteristiğine göre, 92/112/EEC sayılı TiO₂ Uyumlaştırma Direktifi’nin, kullanılan titanyum hammaddesine bağlı olarak, suya verilen klorür emisyonlarını aşağıdaki şekilde sıralandığı unutulmamalıdır:

- Hammadde olarak doğal rutil için 130 kg klorür/t TiO₂ pigmenti
- Sentetik rutil için 228 kg klorür/t TiO₂ pigmenti
- Üretim prosesinde hammadde olarak kullanılan cüruf için 450 kg klorür/t TiO₂ pigmenti

3.2.3.5.4 Gazlar için azaltım sistemleri

Bu bölümde herhangi bir doğrudan emisyon söz konusu değildir ancak, tesislerin gaz yıkayıcılarından kaynaklanan sulu emisyonların, sıvı atık akımının bir parçasını oluşturduğu unutulmamalıdır.

3.2.3.5.5 Sıvılar için azaltım sistemleri

İlgili sıvılar, hidroklorik asit veya kostik soda çözeltisidir. Yukarıda, çoğu prosesin, bu maddelerin su ortamına emisyonları en aza indirilecek şekilde tasarlandığı görülebilmektedir.

3.2.3.6 Katı atıklar**3.2.3.6.1 Klorlama**

Toprağa verilen atıklar	
Yayılan madde	İnertler (katılar)
kg/t TiO ₂ (ortalama)	224

Tablo 3.27 Klorlama ünitesinden çıkan düzenli depolama alanına verilen atıklar

Tablo 3.27’de, klorlama bölümünden çıkan “blow-over”ın düzenli depolama alanına verildiği bir tesis sunulmaktadır. 2000 yılında belli ölçüde atık geri kazanımı beklenmektedir.

3.2.3.6.2 Atık katı metal klorürleri işlemi

Toprağa verilen atıklar	
İşlem yöntemi	Nötralizasyon veya kavurma
Yayılan madde	Katılar
kg/t TiO ₂ (ortalama)	397
kg/t TiO ₂ maks.	660
kg/t TiO ₂ min.	99

Tablo 3.28 Nötralizasyon veya kavurma yoluyla metal klorür işleminden kaynaklanan katı emisyon seviyeleri

Tablo 3.28’de, nötralizasyon veya kavurma yoluyla metal klorür işleminden kaynaklanan katı emisyon seviyeleri verilmektedir. Genellikle, malzemenin toprağa bertarafa uygun olması için, çözünmez ağır metallerin verilmesinde kireç kullanılmaktadır. Bazı tesisler, reaksiyona girmeyen koku satış veya yeniden kullanım için ayırırken, bazı tesisler satış için demir ikiklorür olarak demir bileşenlerini çıkarmaktadır.

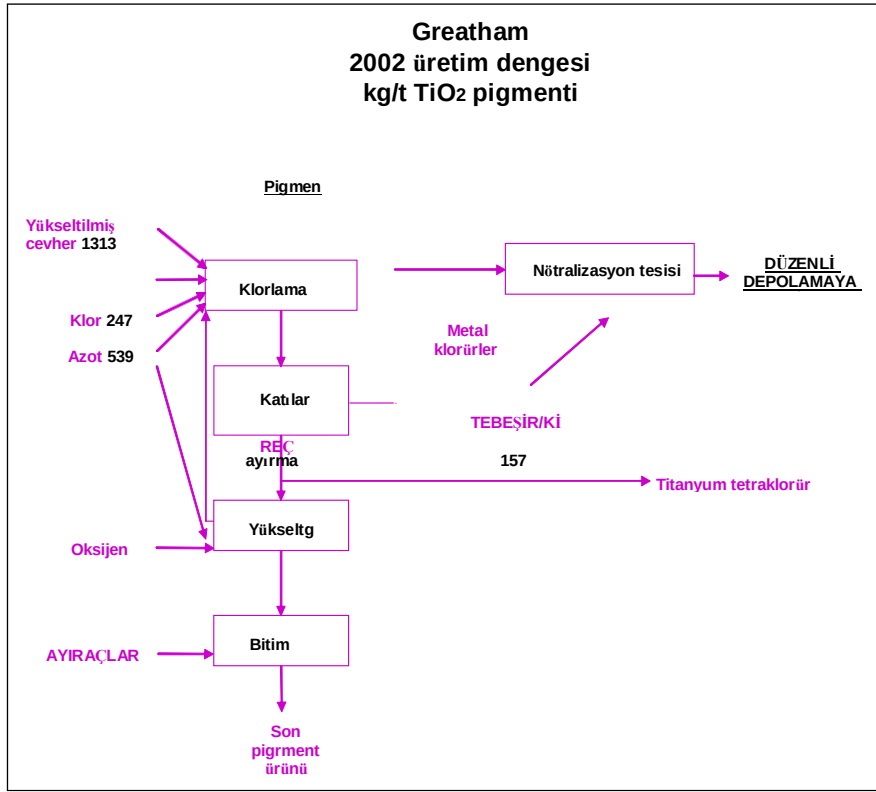
3.2.3.6.3 Damıtma ve vanadyum oksiklorür giderimi

Bu bölümde teknik olarak bertarafa yönelik katılar üretilse de malzeme tesis içinde aktarılmakta ve katı metal klorür işleminden çıkan atıkla birleştirilmektedir – bakınız 3.2.3.6.2 no’lu madde.

3.2.3.7 Çevre performansı - Greatham Works 2002

Bu örnek çalışmanın amacı, ilk performans verilerinin toplandığı 1999 sonrası boşluğun kapatılmasına yardımcı olmaktır. 2002’de Ağustos ayında eski “Black End” tesisi kapatılmış, Ekim ayında yeni ICON 2 (ICON = Entegre Klorlama ve Yükseltgenme) titanyum dioksit tesisi devreye alınmıştır. “Black End” tesisinin kapanmasından bu yana, tehlikeli kimyasallar stokunda önemli ilerleme kaydedilmiş ve yıkım konusunda çalışma başlamıştır.

Şekil 3.3’te, klorür prosesi yoluna dayalı titanyum dioksit üretim prosesi ana girdi ve çıktıları gösterilerek Greatham 2002 yılı genel üretim dengesi sunulmaktadır.



Şekil 3.3 Greatham tesisi 2002 yılı ana hammadde girdileri ve üretim çıktıları [20, CEFIC-TDMA, 2004]

Havaya ve suya verilen emisyonların çoğunda, 2001'e göre azalma olmuştur. Bu kısmen, Black End - ICON 2 değişikliğine bağlı olarak tesis üretimindeki küçük bir azalma ile açıklanmaktadır.

Tehlikeli atık bertarafı önemli bir artış göstermektedir ancak bu malzemenin çoğu, dekontaminasyon/yıkım programı kapsamında Greatham Black End tesisinden (kapanmıştır) çıkarılmıştır.

2002'de sağlanan iyileştirmeler:

- Nötralizasyon tesisi toplamı - Şu anda, tesisten çıkan tüm asidik sıvı atık, artık asidi nötralize etmek için, deşarjdan önce arıtılmaktadır.
- Ozon tabakasını incelten maddeler - Black End soğutma tesisi devre dışı bırakılmıştır ve soğutkan kaldırılmıştır.

Klorür prosesine dayalı Greatham Works titanyum dioksit tesisinde kaydedilen kg/TiO₂ tonu olarak 1999-2002 ayrıntılı yıllık emisyonları, Tablo 3.29'da verilmektedir.

	kg/t 1999	kg/t 2000	kg/t 2001	kg/t 2002
Suya deşarjlar				
Hidroklorik asit	16	13	13	12
Titanyum (Ti)	0,8	0,6	0,5	0,6
Askıda katı maddeler	0,6	0,5	0,4	0,5
Manganez (Mn)	0,6	0,6	0,4	0,5
Demir (Fe)	0,28	0,55	0,67	0,61
Vanadyum (V)	0,03	0,03	0,03	0,02
Krom (Cr)	0,003	0,004	0,004	0,002
Çinko (Zn)	0,006	0,007	0,009	0,005
Nikel (Ni)	0,019	0,015	0,004	0,001
Kurşun (Pb)	0,011	0,009	0,002	0,000
Bakır (Cu)	0,003	0,003	0,006	0,001
Arsenik (As)	0,0001	0,0001	0,0001	0,0000
Kadmiyum (Cd)	0,00018	0,00013	0,00012	0,00001
Cıva (Hg)	0,00007	0,00001	0,00000	0,00000
Klorlanmış organik bileşikler	0,00041	0,00027	0,00025	0,00025
Havaya verilen emisyonlar				
Karbonmonoksit	181	116	65	83
Karbonil sülfür	3,2	1,9	1,3	0,4
Azot oksitler (NO ₂)	1,2	1,3	1,2	1,2
Partiküller	0,4	0,1	0,1	0,1
Kükürt dioksit	0,3	0,2	0,1	0,1
Hidrojen klorür	0,2	0,0	0,0	0,0
Klor	0,00041	0,00054	0,00050	0,00012
Hidrojen sülfür	0,1	0,1	0,0	0,0
Karbon dioksit (proses çıkışı)	437	487	729	576
Karbon dioksit (yanma çıkışı)	1304	1090	1110	989
Karbon dioksit (enerji ile alınandan çıkan)	609	588	561	540
Toprağa verilen atıklar				
Tehlikesiz atık	729	785	881	962
Toprağa/ yakma tesisine verilen tehlikeli atıklar	0,5	1,8	0,9	1,8
Kaynak tüketimi				
Su kullanımı m ³	38	32	31	32
Enerji kullanımı GJ	29	26	26	23

Tablo 3.29 Greatham Works TiO₂ tesisi 1999-2002 emisyonları, klorür prosesi [20, CEFIC-TDMA, 2004]

3.2.4 Mevcut en iyi tekniklerin (MET) belirlenmesinde dikkate alınacak teknikler– klorür prosesi

Bu bölümde, bu doküman kapsamında bulunan sanayilerde yüksek bir çevre koruma düzeyi sağlanması için genelde potansiyel taşıdığı kabul edilen teknikler ortaya konulmaktadır. Yönetim sistemleri, prosese entegre teknikler ve boru sonu önlemleri verilmektedir ve en iyi sonuç arayışında bu üçü arasında belli ölçüde örtüşmeler bulunmaktadır.

Önleme, kontrol, en aza indirme ve geri dönüşüm prosedürlerinin yanı sıra malzemelerin yeniden kullanımı ve enerji değerlendirilmektedir.

Teknikler, IPPC hedeflerini yakalamak için tek tek veya kombinasyonlar şeklinde sunulabilmektedir. Direktif'in Ek IV'ünde, MET belirlenirken dikkate alınacak çok sayıda genel mülahaza sayılmaktadır ve bu bölümde verilen tekniklerde, bu mülahazaların biri veya daha fazlası ele alınacaktır. Mümkün olduğunca, her bir tekniğin anahatlarının verilmesi, tekniklerin karşılaştırmasının sağlanması için standart bir yapı ve Direktif'te verilen MET tanımına göre nesnel bir değerlendirme kullanılmaktadır.

Bu bölümün içeriği, tekniklerin kapsayıcı bir listesini oluşturmamaktadır ve MET çerçevesinde eşit derecede mevcut olabilecek veya geliştirilebilecek başka teknikler bulunabilmektedir. Genellikle, Tablo 3.30'da belirtildiği üzere her bir tekniğin anahatlarını vermek için standart bir yapı kullanılmaktadır.

Dikkate alınan bilgi türü	Dahil edilen bilgi türü
Tanım	Tekniğin teknik tanımı
Elde edilen çevresel yararlar	Elde edilen emisyon değerleri ve verimlilik performansı dahil teknik (proses veya azaltım) ile ele alınacak ana çevresel etki(ler). Tekniğin diğer tekniklere göre çevresel yararları
Çapraz ortam etkileri	Tekniğin uygulanmasının yol açtığı herhangi bir yan etki ve dezavantaj. Tekniğin diğer tekniklere göre çevresel sorunları ile ilgili bilgiler
İşletim verileri	Emisyonlar/atıklar ve tüketim (hammadde, su ve enerji) ile ilgili performans verileri Güvenlik boyutları, tekniğin işlemsel kısıtları, çıktı kalitesi, vb. dahil tekniğin işletilmesi, bakımı ve kontrolü ile ilgili diğer yararlı bilgiler
Uygulanabilirlik	Tekniğin uygulanması ve iyileştirilmesindeki faktörlerin (örneğin, alan kullanılabilirliği, prosese özgü olma durumu) dikkate alınması
Ekonomik etkenler	Maliyet (yatırım ve işletme) ve herhangi bir olası tasarruf (örneğin, azaltılmış hammadde tüketimi, atık ücretleri) ayrıca, tekniğin kapasitesiyle ilgili bilgiler
Uygulamanın arkasındaki itici güç	Tekniğin uygulanma nedenleri (örneğin, diğer mevzuat, üretim kalitesi iyileştirilmesi)
Örnek tesisler	Tekniğin kullanıldığının bildirildiği tesis referansı
Referans literatür	Teknikle ilgili daha ayrıntılı bilgi ile ilgili literatür

Tablo 3.30 Bu bölümde tanımlanan her bir teknikle ilgili bilgi dağılımı

Bu bölümde aynı zamanda, işletmecilerin tasarım, yapım, bakım, işletim ve devre dışı bırakma konularını sistematik olarak ortaya konulabilir bir şekilde ele almak için kullanabilecekleri IPPC tesisleri aracı olan Çevre Yönetim Sistemi (ÇYS) ile ilgili temel bilgilerin sunulduğu 8.9 no'lu maddeye atıf yapılmaktadır.

Genel olarak kimya sanayisi için geçerli olan, Kimya Sektöründeki Ortak Atıksu ve Atık Gaz İşlem/Yönetim Sistemleri MET-REF'te tanımlanan teknikler bu bölümde verilmemektedir (bakınız CWW MET-REF).

3.2.4.1 Hammadde ithalatı ve hazırlama

3.2.4.1.1 Kuru titanyum dioksit cevheri

Tanım

İşleme öncesinde cevherin kuru durumda ve düşük nem içeriğine sahip olması gerekmektedir. Cevherin tesise kuru durumda tesliminin sağlanması, öncül tedarikçileri ve cevheri taşıyan ve sevk eden taraflarla işbirliğini gerektirebilmektedir. Kapalı depo, cevherin yağmurda ıslanmasını önler. Normalde, Avrupa klorür prosesi yoluna dayalı titanyum dioksit tesislerinde cevherin (genelde sentetik rutil) kurutulması gerekmemektedir ancak, gerekmesi halinde, bu işlemde, ilişkili yanma ürünleri emisyonlarıyla birlikte enerji kullanımı söz konusu olacaktır. Cevherin düşük nem içeriği, istenmeyen HCl oluşumundan dolayı ardıl klorlama bölümünde klor kayıplarını azaltmakta ve titanyum tetraklorür için daha yüksek titanyum cevheri verimi sağlamaktadır.

Elde edilen çevresel yararlar

$TiCl_4$ için TiO_2 verimi arttıkça, titanyum dioksit üretiminin çevre üzerindeki genel etkisi azalmaktadır.

Çapraz ortam etkileri

Titanyumlu cevher kuru olarak taşındığında toz miktarının artması beklenebilse de bu, kapalı taşıma ve depolama ile sınırlandırılmaktadır – ayrıca bakınız 3.2.4.1.2 no'lu madde.

İşletim verileri

Klorür prosesine dayalı TiO_2 üretimi için kullanılan titanyumlu cevherlerin kabul edilebilir nem içeriği seviyeleri hakkında herhangi bir bilgi sunulmamıştır. Klorür ile sülfat prosesi arasında herhangi bir net eşdeğerlik bulunmasa ve ileri işlemeden önce titanyum cevherinin kuru tutulması için oldukça farklı nedenler söz konusu olsa da burada, işleme öncesi cevherin gerekli nem içeriğinin %0,1'in altında olduğu belirtilerek, sülfat prosesi ile ilgili bilgi kaynağına [42, UBA-Germany, 2001] atıf yapılmaktadır.

Uygulanabilirlik

Klorür prosesi yolunu kullanan tüm tesisler için uygulanabilir.

Ekonomik etkenler

Veri sunulmamıştır.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Klorlama bölümünde önlenen klor kayıpları, bunun sonucu olarak, proste daha yüksek titanyum cevheri veriminden dolayı tüm prosesin artan performansı. Ayrıca, cevherin kurutulmasından kaynaklanan emisyonların azaltılması veya giderilmesi.

Örnek tesisler

Birleşik Krallık Greatham titanyum dioksit tesisi.

Referans literatür

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001], [26, EIPPCB, 2003].

3.2.4.1.2 TiO_2 cevheri toz giderme sistemleri

Tanım

Bir titanyum dioksit tesisi sahasında hammadde hazırlama ile ilgili temel sorunu, kuru dökme malzemenin hareketi sırasında ortaya çıkan toz emisyonu oluşturmaktadır. Normalde bu, toz yeniden kullanım için siklonlarda toplanmak üzere, cevher basıncı azaltılmış kapalı sistemlerde taşınarak kontrol edilmektedir. Siklonlar, doğru tasarımlarına bağlı olarak daha sağlamdır. Siklonları, etkin bir izleme ve bakım düzeni ile desteklenmeleri koşuluyla, toz emisyonlarını azaltabilecek ters palslı torba mikrofiltreleri izlemektedir. Aşınmış veya kötü takılmış filtre “sock”larından kaynaklanan toz emisyonlarını en aza indirmek için kaliteli bakım rutinleri gerekmektedir. Sürekli toz ölçüm sistemleri, hammadde kayıplarının en aza indirilmesinde yararı ortada olan bir yardımcıdır.

3. Bölüm

Elde edilen çevresel yararlar

Hammadde hazırlama bölümünde TiO₂ cevheri toz emisyonlarının en aza indirilmesi.

Çapraz ortam etkileri

Bu tekniğin uygulanmasının yol açtığı herhangi bir yan etki ve dezavantaj bildirilmemektedir.

İşletim verileri

3.2.3.4.1 no'lu madde ve özellikle Tablo 3.18'de sunulmaktadır. Havaya verilen toz emisyonu üretilen 0,005 kg/t TiO₂ seviyesinde olarak bildirilmek üzere, havaya verilen ortalama belirli toz emisyonları 0,002 kg/t TiO₂ seviyesindedir.

Uygulanabilirlik

Klorür prosesi yolunu kullanan tüm tesisler için uygulanabilir.

Ekonomik etkenler

Veri sunulmamıştır.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Havaya verilen toz emisyonlarıyla ilgili standart gereklilikler.

Örnek tesisler

Birleşik Krallık Greatham titanyum dioksit tesisi.

Referans literatür

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001], [26, EIPPCB, 2003].

3.2.4.1.3 Hammadde granüler koku düşük kükürt içeriği

Tanım

Düşük kükürtlü koka, klorlama prosesinde akışkanlaştırma için uygun granüler formda ihtiyaç duyulmaktadır. Kokun kükürt içeriği, COS derişimini ve daha sonra, termal yükseltgeyicilerden çıkan atık gazdaki SO₂ derişimini etkilemektedir. Bununla beraber, düşük kükürtlü kok sınırlı olarak bulunabilmektedir zira kokun ortalama kükürt içeriğinin 1999'daki %0,8 - 1,2'den 2005'te %1,0 - 1,8'e yükseldiği bildirilmiştir.

Elde edilen çevresel yararlar

TiO₂ tesisi SO₂ emisyonların azaltılması.

Çapraz ortam etkileri

Titanyum dioksit sanayisinde, bu tekniğin uygulanmasının yol açtığı herhangi bir yan etki veya dezavantajla karşılaşılması beklenmemektedir.

İşletim verileri

3.2.2.14 ve 3.2.3.4.2 no'lu maddede verilen verilere bakınız. Havaya verilen belirli SO₂ emisyonları, 0,01 - 4,00 kg/t TiO₂ arasındadır.

Uygulanabilirlik

Teknik, klorür prosesi yolunu kullanan tüm tesisler için uygulanabilir.

Ekonomik etkenler

Bilgi sunulmamıştır.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Havaya verilen COS ve SO₂ emisyonlarıyla ilgili standart gereklilikler.

Örnek tesisler

Birleşik Krallık Greatham titanyum dioksit tesisi.

Referans literatür

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001], [26, EIPPCB, 2003], [85, EIPPCB, 2004-2005].

3.2.4.1.4 Düşük klor stokuTanım

Klorun, herhangi bir tamamlama kloru genellikle sıvı olarak tankerle alınmak üzere, daima proseste geri dönüşümü sağlanmaktadır. Daha sonra klor, tesisin yerine bağlı olarak demiryolu, boru hattı veya karayoluyla TiO₂ tesisindeki klor deposuna teslim edilmektedir. Klorun taşınması ve sevki için, Klor-Alkali İmalat Sanayisi MET-REF'e bakınız.

Klorun tehlikeli niteliği, titanyum dioksit klorür prosesinin temel tasarımını etkileyen ana özelliktir. Bu, prosesin ilk ana aşamalarının ("black end") tamamen kapalı ve yüksek bütünlük içerisinde olduğu anlamına gelmektedir. Avrupa'da, klorür prosesi yoluna dayalı tüm TiO₂ tesisleri, ayrıntılı tehlike değerlendirmelerinin yapılmasını ve çevreye verilen klor emisyonlarının minimumda tutulmasını gerektiren Seveso II Direktifi [23, The Council of the EU, 1996] ve Titanyum Dioksit Uyumlaştırma Direktifi [21, The Council of the EU, 1992] ile kontrol edilmektedir.

Düşük klor stoku sürdürülmesi için klor tedarikçileriyle doğru bir ilişki kurulmasıyla birlikte iyi üretim ve bakım planlaması gerekmektedir. Klorun büyük çaplı yayılması halinde, muhtemel zararın en aza indirilmesi için, klor stokunun en düşüğe tutulması net hedef olarak durmaktadır.

Elde edilen çevresel yararlar

Depodan kazayla herhangi bir klor yayılması durumunda, düşük bir stok, yayılma sonucunda çevre üzerinde daha düşük bir etki ile sonuçlanacaktır.

Çapraz ortam etkileri

Klor stokunun en düşüğe tutulması, klor tedarikçisinden daha sık sıvı klor taşınması ve TiO₂ tesisinde klor deposuna, potansiyel olarak klor gazının kontrolsüz yerel emisyonları (valf, flanş, conta, vb. kaçakları) ile sonuçlanabilecek daha sık sıvı klor yüklenmesi durumlarını içermektedir.

Tesiste stoku en düşüğe tutmak için sıvı klor tedarikçisi ile TiO₂ üreticisi arasında mükemmel bir işbirliğinin sağlanması gerekmektedir.

İşletim verileri

Bilgi sunulmamıştır.

Uygulanabilirlik

Klorür prosesi yolunu kullanan tüm tesisler için uygulanabilir.

Ekonomik etkenler

Veri sağlanmamıştır.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Hem işletmecinin personeli hem klorür prosesi yoluna dayalı TiO₂ tesisi yakınlarında ikamet eden kişilerin maksimum derecede güvenliği.

Örnek tesisler

Birleşik Krallık Greatham titanyum dioksit tesisi.

Birleşik Krallık Stallingborough titanyum dioksit

tesisi. Belçika Langebrugge titanyum dioksit tesisi.

Almanya Leverkusen titanyum dioksit tesisi (klorür prosesi yolu). Hollanda

Rotterdam titanyum dioksit tesisi.

Referans literatür

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [6, CEFIC, 2002], [26, EIPPCB, 2003], [70, Environment Agency, 1999], [12, European Environment Agency, 2004], [75, J. A. Lee, 1985], [21, The Council of the EU, 1992], [23, The Council of the EU, 1996], [11, The Council of the EU, 1996], [42, UBA-Germany, 2001], [78, World Bank, 1991].

Ayrıca, aşağıdakilerle ilgili MET-REF'lere

bakınız:

- Klor-Alkali İmalat Sanayisi (CAK)
- Genel İzleme İlkeleri (MON)
- Depolamadan Kaynaklanan Emisyonlar (ESB)
- Endüstriyel Soğutma Sistemleri (CV)
- Kimya Sektöründeki Ortak Atıksu ve Atık Gaz İşlem/Yönetim Sistemleri (CWW).

3.2.4.2 Klorlama

Tanım

Klor kaçmasını ve sinterlenmiş yatak duruşlarını önlemek için akışkan yataklı reaktörün iyi sıcaklık ve bileşim kontrolü sürdüreceği şekilde kararlı işletimi, klorlamanın çevresel etkilerini en aza indirilmesinde en iyi önlem olmaktadır. Klorür prosesine dayalı modern titanyum dioksit tesislerinde, bu bölümde doğrudan, en uygun akışkanlaştırma hızında, geri dönüşümü sağlanmış klor ile beslenen basınçlı klorinatör kullanılmaktadır. Modern tesisler, plansız duruşları en aza indirmek için hızlı bakım gereğini akılda tutarak yeniden tasarlanmıştır. Bu, modern düşük hacimli sistemlerle birlikte, kayıpları en aza indirilmesine yardımcı olmaktadır. Genel proses verimliliğini en yükseğe çıkarmak için klorinatörler bakım kolaylığı sağlayacak şekilde tasarlanmalıdır.

Elde edilen çevresel yararlar

Klorlama bölümünün kararlı işletimi aşağıdakilerin gerçekleştirilmesine olanak tanımaktadır:

- Klor geri kazanım devresinde klor kullanımının en yükseğe çıkarılması ve tek reaksiyon geçişinde daha yüksek titanyum tetraklorür klor verimi, bunun sonucu olarak, genel tesis verimliliğinin artırılması ve çevre üzerindeki etkinin azaltılması
- Akışkan yataklı reaktörün daha uzun süre işletimde tutulması, dolayısıyla reaktör yatağının değiştirilmesini gerektiren duruş sayısının en aza indirilmesi ve çevre üzerindeki etkinin azaltılması

Çapraz ortam etkileri

Reaktörden katıların (esas olarak klorlanmamış cevher ve kok partikülleri) kesintili pürjü. Normalde, ince tane boyu ve katılaşma kontaminasyonundan dolayı, klorlanmamış partiküllerin yeniden kullanımı sorunludur.

İşletim verileri

Kok dahil tüm hammaddeler, HCl oluşumuyla klor kayıplarını önlemek için kuru olmalı ve uçucu maddeler içermemelidir. Klor dönüştürüm oranı yaklaşık %98-100 iken, hammaddenin TiO₂ içeriği, yaklaşık %90-100 oranında dönüştürülmektedir. Klorlama sıcaklığı, Mg ve Ca klorürleri dışında, üretilen metal klorürlerin çoğunun gaz formunda olduğu 1000 °C'dir. Bu nedenle, akışkan yatağa yapışmalarını önlemek için hammaddeler belli Mg ve Ca sınır değerlerini aşmamalıdır. Klorlama reaktörleri, yaklaşık yılda bir kez tam yatak değişimi gerektirebilmektedir. Klorinatörden çıkan gazlar, Cl₂, CO, COS, ve HCl'yi içermektedir. Atık gaz işleme dizisi, çok aşamalı yıkama, yakma ve bazı zamanlar, kükürt gidermeden oluşmaktadır [42, UBA-Germany, 2001] - bakınız 3.2.4.5 no'lu madde.

Tüm tesislerde, bazı zamanlar buhar vermek için ısı geri kazanımıyla birlikte, CO ve COS yakılması için termal yükseltgeyiciler bulunmaktadır. Buhar olarak ısı geri kazanımı çevre açısından avantajlıdır ancak, kazan borularında periyodik tufal giderme, azaltım ünitesinin, tesisin işletim ömrünün %10-15'i oranında devre dışı kalmasına yol açmaktadır.

COS ve CO yakılması için doğal gaz kullanılmakta, bunun sonucunda CO₂, SO₂ ve NO_x emisyonları ortaya çıkmaktadır. Klorlama prosesi ve klorlama aşaması kaynaklı havaya verilen emisyonlar ve toprağa verilen atıklar hakkında daha ayrıntılı bilgi almak için bakınız 3.2.2.2, 3.2.3.2.1, 3.2.3.4.2, ve 3.2.3.6.1 no'lu madde.

Uygulanabilirlik

Modern akışkan yatak reaktörlü klorlama bölümünün kararlı işletimi, klorür prosesi yolunu kullanan tüm tesisler için uygulanabilir.

Ekonomik etkenler

Bilgi sunulmamıştır.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Genel proses verimliliği artarak, TiO₂ imalat maliyetlerinin azalması ve TiO₂ üretiminin çevre üzerindeki etkisinin azalmasına yol açmaktadır.

Örnek tesisler

Birleşik Krallık Greatham titanyum dioksit tesisi.

Birleşik Krallık Stallingborough titanyum dioksit tesisi. Belçika Langebrugge titanyum dioksit tesisi.

Almanya Leverkusen titanyum dioksit tesisi (klorür prosesi yolu). Hollanda Rotterdam titanyum dioksit tesisi.

Referans literatür

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001], [26, EIPPCB, 2003], [48, W. Buchner ve ark., 1989].

3.2.4.3

Katı ayırma işlemi - kok ve demir ikiklorür geri kazanımı

Tanım

Artık TiO₂, SiO₂ ve kok ayrıca, gaz metal klorürlerin ince katıları, TiCl₄ ve artık reaksiyon gazlarıyla birlikte reaktörden deşarj edilmektedir. Bunlar, soğuk TiCl₄ ilavesiyle soğutulmakta, bunun üzerine diğer metal klorürlerin ana kısmı yoğunlaşmakta ve reaktörün ana gaz akımında bulunan katılarla birlikte ayrılabilir. Reaksiyona girmeyen cevher ve kokun geri kazanımı, bu maddelerin gaz akımında yüksek derecede taşındığı sistemler için potansiyel seçenek olabilmektedir.

Her husus etraflıca düşünülerek, reaksiyona girmeyen cevher ve kokun geri kazanımının yerindeliğinin ortaya konulmasını sağlamak için çevresel etkinin daha derin analizi ve bir maliyet-fayda değerlendirmesi gerekecektir. Genelde, prosesin bu aşamasında, kok ve demir ikiklorür ayrılmakta ve bunlar daha sonra, bir yerel pazar oluşturulabilmesi koşuluyla yan ürün olarak satılabilmektedir (ayrıca bakınız 7.4 no'lu madde).

Elde edilen çevresel yararlar

Diğer türlü düzenli depolama veya atıksu arıtmasına sevk edilen atık katı maddeler olacak olan artık kok ve demir ikiklorürün ayrılması.

Çapraz ortam etkileri

Ek enerji gereklilikleri ve hidroklorik asit tüketimi (bakınız 7.4 no'lu madde).

İşletim verileri

7.4 no'lu maddede tanımlandığı üzere, üretilen TiO₂ tonu başına 942 kg %20 FeCl₂ çözeltisi geri kazanımı bildirilmiştir. Kok geri kazanım derecesi hakkında veri sunulmamıştır.

Uygulanabilirlik

Prensipite, bu teknik, klorür prosesi yolunu kullanan tüm tesisler için uygulanabilir.

Ekonomik etkenler

Bilgi sunulmamıştır.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Düzenli depolama ve atıksu arıtmasına sevk edilen atık maddelerin azalması.

Örnek tesisler

Almanya Leverkusen titanyum dioksit tesisi.

Referans literatür

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001], [90, CEFIC-INCOPA, 2004].

3.2.4.4 Tebeşir veya kireçle atık katı metal klorürlerin nötralizasyonu

Tanım

Atık akımından FeCl_2 geri kazanımı amacıyla katılar ve metal klorürlerin isteğe bağlı işlemi sonrasında, katı metal klorürler genellikle, artık metalleri çözünmez hale getiren bir tebeşir veya kireç şlamında nötralize edilmektedir. Metaller çöktürülüp stabilize edilirken ve filtre keki düzenli depolama alanına uzaklaştırılırken, filtrat, uygun su ortamına deşarj edilmektedir.

Nötralize edilen metal klorürlerin, düzenli depolama alanına bertaraf edildiği durumlarda, atık metal iyonlarının kararlı hale getirilmesi ve su tablasını kirletmemesini garanti etmek için nötralizasyonun sıkı bir pH kontrolünün ve düzenli depolama alanında süzüntü suyu kontrollerinin yapılması gerekmektedir.

Katı metal klorür işleminden kaynaklanan atık gaz, atmosfere verilmeden önce bir yıkayıcıda temizlenmektedir (bakınız 3.2.3.4.3 no'lu madde). Yıkayıcıdan çıkan asitli yıkama suyu, katı metal klorür işlemi için ana bölüme geri verilmektedir.

Elde edilen çevresel yararlar

Katı metal klorürlerinin, düzenli depolama alanına katı atık olarak bertaraf edilmeden önce artık metalleri çözünmez hale getiren tebeşir ve kireçle nötralizasyonu, Yüksek saflıkta tebeşir veya kireç kullanılması gerektiği unutulmamalıdır.

Çapraz ortam etkileri

91 - 220 kg/t TiO_2 arasında ek kireç kullanımı.

İşletim verileri

3.2.3.5.1 ve 3.2.3.6.2 no'lu madde ayrıca, Tablo 3.29'da, Almanya'daki (Leverkusen) bir tesisten alınan özel emisyon rakamları verilmektedir.

Katı emisyonlarının, klorür prosesi yoluna dayalı titanyum dioksit tesislerinde kullanılan sıvılara yönelik azaltım sistemine bağlı olduğu unutulmamalıdır. Toprağa verilen atıklarla ilgili veriler 3.2.4.10.3 no'lu madde de verilmektedir.

Uygulanabilirlik

Klorür prosesi yolunu kullanan tüm tesisler için uygulanabilir.

Ekonomik etkenler

Veri sunulmamıştır.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Metal iyonları kararlı hale getirilmekte ve düzenli depolama alanına verildiğinde, su tablasını kirletmemektedir.

Örnek tesisler

Birleşik Krallık Greatham titanyum dioksit tesisi.

Almanya Leverkusen titanyum dioksit tesisi.

Referans literatür

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001], [26, EIPPCB, 2003].

3.2.4.5 TiCl₄ yoğunlaşma ve atık gaz işlemiTanım

Bu adımda, titanyum tetraklorürün çoğu, 0 °C'nin altındaki sıcaklıklara çok aşamalı soğutma/yoğunlaşma yoluyla gaz akımından ayrılmaktadır. Bu aşamada, titiz bir şekilde tasarlanmış yüksek verimlilikli kondenserler kullanılmaktadır. Proses koşullarına bağlı olarak, CFC içermeyen soğutma sistemi genellikle, amonyak veya tuzlu su kullanılmaktadır.

Daha sonra, gaz akımı – TiCl₄, CO, CO₂, COS, HCl ve Cl₂ kalıntılarını içeren – (Cl₂)'yi gidermek ve klor bileşiklerini (HCl, NaClO) kullanmak, olasılıkla kükürdün çıkarmak için atık gazda (COS) kükürt giderimi gerçekleştirmek ve son olarak, atık gaz atmosfere verilmeden önce bu gazda bulunan CO'yu (ve COS) termal olarak CO₂'ye dönüştürmek için birçok ardıl işlemin gerçekleştirildiği çok kademeli atık gaz işlemi ünitesine verilmektedir.

Prensipte, iki azaltım sistemi kullanılmaktadır. Her iki sistemde de yıkama dizileri kullanılmaktadır. Aralarındaki fark, sıvı ortamlı sistemde kostik soda kullanılması ve eş ürün olarak sodyum hipoklorit üretilmesidir. Diğer sistemde ise su kullanılmakta ve satış veya yeniden kullanım için hidroklorik asit üretilmektedir.

Klorür prosesi yoluna dayalı titanyum dioksit sanayisinde kullanılan çok kademeli atık gaz işlemi ünitesinin özel konfigürasyonları şöyledir:

- Atık gaz içeriğindeki CO ve COS'nin termal yanması ve atık gazın kostik soda çözeltisi ile nihai yıkanmasının izlediği, katı halde %28 HCl veren klor bileşikler absorpsiyonu
- Asit yıkayıcıdan sonra bir termal dönüştürücü gelmektedir. Hidroklorik asit satışı yapılmamaktadır. Tesiste sodyum hipoklorit üretilmektedir.
- Asit yıkayıcıdan sonra, yere bağlı olarak bir kostik yıkayıcı veya termal dönüştürücü gelmektedir. Hipoklorik asit, eş ürün olarak satılmaktadır. Kükürt, satışı yapılmak üzere termal dönüştürücü akımından alınmaktadır. Sodyum hipoklorit üretilmemektedir.

Termal dönüştürücüler veya yükseltgeyiciler, kuyruk gazındaki karbon monoksit ve karbonil sülfür (COS) zararsız hale getirmek için kullanılmaktadır. İki benzer sistem bulunmaktadır. Birinde gazlar, karbon dioksit ve kükürt dioksit (kükürt dioksit, alkali ile yıkanmaktadır) dönüştürülmektedir. Diğerinde, son ürünler, karbon dioksit ve kükürttür. Termal yükseltgeyiciler titiz tasarım ve işleme ihtiyaç duymaktadır zira asit korozyonunun (özellikle atık gazın aşırı soğuması, bu nedenle yoğunlaşması ve bunu takiben hidroklorik asit oluşumu ile tetiklenen) önlenmesi çok önemlidir.

Dikkate alınabilecek çok sayıda farklı yıkama sistemi bulunmaktadır. Bunların etkinliği, yerel koşullar, pazarların mevcut olması ve eş ürünlerin dahili kullanımına bağlıdır.

Elde edilen çevresel yararlar

Atık gazın içeriğindeki kimyasal olarak aktif ana bileşenler (TiCl₄, Cl₂, CO ve COS), absorbe edilmekte (yerel olarak kullanılan veya nötralize edilen HCl ya da NaOCl oluşturmak amacıyla) veya kükürt (satışı yapılabilmektedir) ve CO₂ (daha sonra ana atık gaz akımında atmosfere verilmektedir) gibi diğer bileşiklere dönüştürülmektedir.

Çapraz ortam etkileri

Üretim sırasında yükseltgeyiciyi hatta tutmak için yakıt kullanılmaktadır.

İşletim verileri

Bir tesisten alınan, yoğunlaşma ve atık gaz yıkama ünitesi kaynaklı suya verilen hidroklorik asit ve askıda katı madde emisyonları ile ilgili bilgiler, 3.2.3.5.2 no'lu maddede verilmektedir.

3. Bölüm

Klorür prosesinde kullanılan gazlara yönelik değiştirilmiş azaltım sistemleriyle ilgili veriler ise, Tablo 3.31’de verilmektedir.

Emisyonlar kg/t	CO yakma fırını Alkali yıkayıcı kule yok	CO yakma fırını + alkali yıkayıcı kule	CO yakma fırını + kükürt geri kazanımı
HCl	0,2	0,1	0,05
C1 ₂	0,003	0,003	0,003
COS*	0,2	0,2	<<0,003
CO	0,2	0,2	<<1
SO ₂	4	0,5	1,8
Maliyetler: avro/t			
Sermaye +/-%30	50	150	140
İşlem	5	20	16
* Tesisin sürekli işletimine göre			
Tesisler	Rotterdam (Hollanda)	Stalingborough Greatham (Birleşik Krallık)	Langebrugge Leverkusen (Almanya)

Tablo 3.31 Gazlar için azaltım sistemleri – klorür prosesi ile TiO₂ üretimi [20, CEFIC-TDMA, 2004]

Üretim üniteleri işletimde olduğunda bir termal yükseltgeyici hatta tutulmaktadır. Yıkama sistemlerinde kullanılan teknikler, yerel tasarıma bağlı olacaktır. Eş ürünler için, bu ürünlerin imalatının yararlı olmasını sağlamak için mümkün olduğunca sıkı pazarlar oluşturulmalıdır.

Almanya’daki (Leverkusen) bir tesisten özel emisyon rakamları bildirilmiştir [42, UBA-Germany, 2001].

Uygulanabilirlik

Klorür prosesi yolu ile TiO₂ üretimi gerçekleştiren tüm tesisler için uygulanabilir.

Ekonomik etkenler

Bakınız yukarıda Tablo 3.31.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Klorür prosesine dayalı TiO₂ üretiminden kaynaklanan gaz emisyonların azalması.

Örnek tesisler

Klorür prosesi yolu ile TiO₂ üretimi gerçekleştiren üç Avrupa tesisi, yukarıda Tablo 3.31’de verilmektedir.

Referans literatür

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001], [70, Environment Agency, 1999], [26, EIPPCB, 2003], [21, The Council of the EU, 1992].

3.2.4.6 Ham TiCl₄ saflaştırması ve vanadyum oksiklorür giderimi

Tanım

Yoğuşturma ile ayrılan sıvı ham titanyum tetraklorür, vanadyum oksiklorürü gibi katışkıları, daha düşük değerlikli bileşiklere dönüştürmek, bunları çöktürme ile gidermek ve daha sonra bunları diğer atık katı metal klorürler ile işleme tabi tutmak için bir indirgen madde (yağ) ile temas ettirildiği bir damıtma ünitesine beslenmektedir.

Özellikle, vanadyum hemen hemen tamamen giderilmelidir zira vanadyumun saflaştırılan ara TiCl₄’teki küçük kalıntıları dahi, nihai olarak TiO₂ pigmentlerinin sarıya boyanmasına yol açacaktır.

Damıtma kolonunda yağ ile vanadyum oksiklorür kompleksi oluşturulması, bilinen kullanılabilir tek seçenek olarak durmaktadır [20, CEFIC-TDMA, 2004]. Boğmanın önlenmesi ve klorlanmış hidrokarbon oluşumunun en aza indirilmesi için yağın dikkatli bir şekilde seçilmesi gerekmektedir.

Yüksek verimlilikli özel olarak tasarlanmış damıtma kolonu gerekmektedir.

Elde edilen çevresel yararlar

Bu tekniğin uygulanması ile dolaylı çevresel yararlar sağlanmaktadır zira bu teknik, TiO_2 klorür prosesinde kullanılan, öncül ve ardılda prosesin performansını (ayrınca TiO_2 ürünü kalitesini) belirleyen temel ünite işlemlerinden birini oluşturmaktadır.

Bu ünite işleminin kararlı işletimi olmadan, tesisin tamamının etkin işletimi sağlanmayacaktır.

Çapraz ortam etkileri

Giderilen vanadyum oksiklorür, diğer atık katı metal klorürlerin dengesine katkıda bulunmaktadır.

İşletim verileri

Vanadyum kompleksi oluşturmak için yağ kullanımı, 3.2.3.2.3 no'lu maddede belirtilmektedir. Başka veri sunulmamıştır.

Uygulanabilirlik

Klorür prosesi yolu ile TiO_2 üretimi gerçekleştiren tüm tesisler için uygulanabilir.

Ekonomik etkenler

Veri sunulmamıştır.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Klorür prosesinin performansı ve son TiO_2 ürünlerinin kalitesi.

Örnek tesisler

Birleşik Krallık Greatham titanyum dioksit tesisi (ve klorür prosesi yoluna dayalı diğer dört Avrupa TiO_2 tesisi).

Referans literatür

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001], [48, W. Buchner ve ark., 1989], [26, EIPPCB, 2003], [85, EIPPCB, 2004-2005].

3.2.4.7 Yükseltgenme

Tanım

Yükseltgenme, klorür prosesi yoluyla TiO_2 üretiminde uygulanan temel ünite proseslerinden biridir.

Çevresel olarak eşdeğer iki sistem bulunmaktadır:

- Toluen ile ön ısıtması gerçekleştirilen enjeksiyon oksijeni ve titanyum tetraklorürü kullanılan toluen yakıtlı fırın
- Tepkenlerin gaz yakma ile ön ısıtması gerçekleştirilmek üzere plazma fırını

Bu, özel tasarım gerektiren, her zaman özel olarak çevresel verimliliğin hedeflenmediği çok özel ekipmandır. Ancak, bir temel tasarım ölçütü, minimum enerji girdisiyle TiO_2 'ye dönüştürümü en yükseğe çıkarmaktadır. Bu, açık bir çevresel yarar olarak ortaya çıkmaktadır.

Bu ekipmanın tasarımıdaki ilerlemeler, çevrimiçi sürelerini iyileştirmiş ve doğrudan klor geri dönüşümüne olanak tanımıştır. Sonuç olarak, bu iki durum, işlemin çevresel yükünü azaltmıştır. Reaktör tasarımıdaki kilit faktörü ünitelerin, blokajları en aza indirecek, dolayısıyla, ünitelerin değişiminin planlı bakım rejimi altında gerçekleştirilmesini sağlayacak şekilde geliştirilmesi oluşturmaktadır. Müteakip kapatmalar sırasında kayıpların en aza indirilmesinde en iyi seçenek, kararlı işletimdir.

Yükseltgeme reaktöründen çıkan klorca zengin sıcak gazların (askıda TiO_2 partikülleri içermektedir), gaz geri dönüşüm devresinde bulunan çok sayıda bölümün (gaz soğutma, TiO_2 ürünü ayırma, cevher klorlama, katı ayırma, $TiCl_4$ yoğunlaşma) oluşturduğu bir zincirden geçtiği, atık kuyruk gazlarının nihai olarak atık gaz işlemi bölümünde temizlendiği (bakınız 3.2.4.5 no'lu madde) ve yalnızca bu temizleme işleminden sonra atmosfere verildiği unutulmamalıdır.

Elde edilen çevresel yararlar

Proseste daha yüksek enerji verimliliği elde edilmesi ve TiO_2 üretiminin çevre üzerindeki etkisinin azaltılmasıyla sonuçlanan yüksek $TiCl_4 \rightarrow TiO_2$ dönüştürümü.

Çapraz ortam etkileri

Yükseltgenme öncesinde, $TiCl_4$ 'ün ön ısıtması gerçekleştirilmelidir. Bu amaçla, doğal gaz veya buhar kullanılmaktadır. Bir tesisten alınan ilgili SO_2 emisyonu verileri, 3.2.3.4.7 no'lu maddede verilmektedir.

İşletim verileri

Titanyum tetraklorürü yükseltgemek için pürj oksijeninin kullanımı için bakınız 3.2.3.2.4 no'lu madde. Toluen kullanımı, enerji dengesine dahil edilmektedir (bakınız 3.2.3.3.1 no'lu madde).

Uygulanabilirlik

Klorür prosesi yolu ile TiO_2 üretimi gerçekleştiren tüm tesisler için uygulanabilir.

Ekonomik etkenler

Veri sunulmamıştır.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Az yatırım ve bakım maliyeti gerektiren çok modern ve kompakt tesis bölümü. Oldukça malzeme ve enerji etkin yükseltgenme prosesi, örneğin plazma yükseltgeme teknolojisine dayalı proses. Yüksek proses verimliliği, tesisin çevre üzerindeki etkisinin azalmasıyla sonuçlanmaktadır.

Örnek tesisler

Birleşik Krallık Greatham titanyum dioksit tesisi (plazma reaktörü).
Almanya Leverkusen titanyum dioksit tesisi (toluen yakıtlı fırın). Hollanda
Rotterdam titanyum dioksit tesisi (toluen yakıtlı fırın).

Referans literatür

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001], [48, W. Buchner ve ark., 1989], [26, EIPPCB, 2003], [85, EIPPCB, 2004-2005].

3.2.4.8 Soğutma ve ayırma

Tanım

Basit korozyona dirençli soğutucular, TiO_2 tozu ayrıca, TiO_2 birikintilerini önlemek amacıyla temizlik için kullanılan kaya tuzu ve kum ile oluşan iç temizlik aşınmasını en aza indirecek şekilde tasarlanmaktadır. Gaz/katı ayırma işlemi, klorlama bölümüne istenmeyen toz taşınmasını en aza indiren ters palslı torba filtreler ile gerçekleştirilmektedir. Hem soğutucular hem filtreler, etkin bir izleme ve bakım düzeni ile desteklenmektedir. Soğutucu tasarımı, izleme ve bakım için kolay erişim sunan modern soğutucularla birlikte zaman içinde gelişmiştir.

Elde edilen çevresel yararlar

TiO₂ ayırma işlemini gerçekleştirmek, toz taşınmasını en aza indirmek ve klorlama sistemlerine toz aktarılmasını önleyerek, duruşları en aza indirmek için ters palsli torba filtreler kullanılmaktadır.

Çapraz ortam etkileri

Primer soğutucuların temizlenmesi için aşındırıcı katıların kullanımı.

İşletimverileri

Veri sunulmamıştır.

Uygulanabilirlik

Klorür prosesi yolu ile TiO₂ üretimi gerçekleştiren tüm tesisler için uygulanabilir.

Ekonomik etkenler

Veri sunulmamıştır.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Tüm tesisin işletilebilirliği, dolayısıyla TiO₂ üretim maliyeti, soğutma bölümünün yüksek işletim faktörü ve bu bölümde uygulanan etkin bakım rejimine bağlıdır. Yüksek verimlilikli ters palsli torba filtreler, tozun klorlama bölümüne taşınmasını en aza indirmektedir.

Örnek tesisler

Birleşik Krallık Greatham titanyum dioksit tesisi (ve klorür prosesi yoluna dayalı diğer dört Avrupa TiO₂ tesisi).

Referans literatür

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001], [26, EIPPCB, 2003].

3.2.4.9 Doğrudan klor geri dönüştürme prosesiTanım

Mevcut durumda, doğrudan klor geri dönüşümü, absorpsiyon/desorpsiyon sistemine alternatif olarak kullanılmaktadır zira etkin işletimi izin vermekte, bunun sonucunda da kaynak tasarrufu sağlamaktadır. Ayrıca, büyük tetraklorür (gaz klorla doymuş TiCl₄) stoku ihtiyacının önüne geçilmektedir. Bir titanyum dioksit tesisinin çevresel etkisinin en aza indirilmesinde, klorlama ve yükseltgenmenin birlikte kararlı işletimi elzemdir. Bu, duruşları en aza indirmek için sistemdeki zayıf halkaların belirlenmesi ve kademeli olarak devre dışı bırakılmasında kullanılan deneyimle birlikte sistemlerin titiz tasarımını gerektirmektedir.

Elde edilen çevresel yararlar

Doğrudan klor geri dönüştürme prosesi için eski klor absorpsiyon/desorpsiyon sisteminin kademeli olarak devre dışı bırakılması, tesisin basitleştirilmesi ve işletilebilirliğinin artması ayrıca, üretimin çevre üzerindeki etkisinin azaltılmasıyla (NaOH çözeltisiyle kuyruk klor gazı yıkamaya ihtiyaç yoktur) sonuçlanmaktadır.

Çapraz ortam etkileri

Veri sunulmamıştır.

İşletim verileri

Veri sunulmamıştır.

Uygulanabilirlik

Klorür prosesi yolu ile TiO₂ üretimi gerçekleştiren tüm tesisler için uygulanabilir.

Ekonomik etkenler

Veri sunulmamıştır.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Klorla doymuş TiCl₄'ün küçük stoku.

Örnek tesisler

Birleşik Krallık Greatham titanyum dioksit tesisi (ve klorür prosesi yoluna dayalı diğer dört Avrupa TiO₂ tesisi).

Referans literatür

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [23, The Council of the EU, 1996], [42, UBA-Germany, 2001], [26, EIPPCB, 2003].

3.2.4.10 Gazlar, katılar ve sıvılar için azaltım sistemleri

3.2.4.10.1 Gazlar için azaltım sistemleri

Klorür prosesi yoluyla titanyum dioksit üretiminde, gazlar için azaltım sistemleri, titanyum dioksit üretiminde, bitim işlemleri prensipte hem klorür hem sülfat prosesi yolunda aynı olduğundan bu işlemlerle ilgili 3.2.4.1.2, 3.2.4.1.3, 3.2.4.4, 3.2.4.5 no'lu madde ile 3.3.3.3.6 ve 3.3.4.9 no'lu maddede tanımlanmaktadır. Ayrıca bakınız 3.2.3.7 no'lu madde (Çevre performansı - Greatham Works 2002).

3.2.4.10.2 Katılar için azaltım sistemleri

Klorür prosesi yoluyla titanyum dioksit üretiminde katılar için azaltım sistemleri, 3.2.4.3 ve 3.2.4.4 no'lu maddede tanımlanmaktadır. Ayrıca bakınız aşağıda 3.2.4.10.3 no'lu madde ve 3.2.3.7 no'lu madde.

3.2.4.10.3 Sıvılar için azaltım sistemleri

Tanım

Bir titanyum dioksit tesisi, iç eş nötralizasyonu en yükseğe çıkaracak şekilde çalıştırıldığından, yeni bir tesisin tasarımında uygulanan bir genel ilkeyi, malzemelerin kullanımını en aza indirmek için asit ve alkali akımlarının geri dönüşümü ve eş karışımının düzenlenmesi oluşturmaktadır. Özellikle su ortamını kirletmelerini önlemek için ağır metal katışkıların kararlı hale getirilmesi genel bir gereklilik olarak durmaktadır. Belli ölçüde pH yerel koşullara tabi olmak üzere tüm artık asitler nötralize edilmelidir.

Elde edilen çevresel yararlar

Klorür prosesi yoluyla TiO₂ üretiminin çevre üzerindeki etkisinin azaltılması.

Çapraz ortam etkileri

Veri sunulmamıştır.

İşletim verileri

Klorür prosesi yoluyla işletilen titanyum dioksit tesislerinde uygulanan ana sıvı ve katı emisyonları azaltım sistemleri, Tablo 3.32'de sunulmaktadır.

Tesis ler	Rotterdam (Hollanda)	Stallingborough (Birleşik Krallık) Langebrugge (Belçika) Leverkusen (Almanya)
pH işlemi	4	8
Sıvı emisyonları		
Klorür kg/t TiO ₂	30-300	3-300
Fe kg/t TiO ₂	8	0-1
Katı emisyonları		
Toprağa verilen atıklar (yaş katılar olarak) kg/t TiO ₂	100	200-1000
Notlar: FeCl ₂ ihracatı, atıkları önemli ölçüde azaltmaktadır. Düzenli depolama alanı yer kısıtlamasından dolayı, tesis kurulduğunda pH 4 nötralizasyonuna izin verilmiş ve söz konusu nötralizasyon gerekli olmuştur ancak, pH sınırı, 2007'de uygulanacaktır. Ayrıca 3.2.3.7 no'lu maddede (Greatham tesisi) verilen verilere bakınız.		

Tablo 3.32 Azaltım sistemleri – klorür prosesi kullanılarak TiO₂ tesisleri sıvı ve katı emisyonları [20, CEFIC-TDMA, 2004]

Uygulanabilirlik

Klorür prosesi yolu ile TiO₂ üretimi gerçekleştiren tüm tesisler için uygulanabilir.

Ekonomik etkenler

Veri sunulmamıştır.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

TiO₂ Uyumlaştırma Direktifi [21, The Council of the EU, 1992] gerekliliklerinden doğan diğer hususlar arasında, çevre üzerindeki etkinin azaltılması.

Örnek tesisler

Klorür prosesi yolu ile TiO₂ üretimi gerçekleştiren beş Avrupa tesisinin tümü.

Referans literatür

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001], [26, EIPPCB, 2003].

3.2.4.11 Satışa yönelik veya yeniden kullanım için eş ürünler

Tanım

Demir ikiklorür (bakınız 7.4 no'lu madde), kükürt, sodyum hipoklorit ve olasılıkla hidroklorik asit, muhtemel eş ürünlerdir. Bu ürünlerin üretimi esas olarak yerel pazarlara bağlıdır. Eş ürün üretimini en yükseğe çıkarma ve kaynak tüketimini en aza indirme ilkesi açık çözüm olmaktadır ve Avrupa TiO₂ sanayisinde bunun iyi örnekleri bulunmaktadır.

Genelde eş ürünlerin maksimum kullanımını sağlamak için yeni bir yer seçilmesi ve geliştirilmesiyle ilgili olan yerel talebi karşılamak için atıkların eş ürünlere dönüştürülmesini en yükseğe çıkarma hedefi, Avrupa TiO₂ sanayisi genelinde uygulanan uzun süreli bir stratejidir.

Elde edilen çevresel yararlar

Diğer türlü çevreye deşarj edilecek atıkların en aza indirilmesi (ayrıca bakınız 3.2.3.7 no'lu maddede verilen veriler).

Çapraz ortam etkileri

Sık sık pazarlar üzerinde yerel kısıtlamalar söz konusu olmaktadır ancak, diğer taraftan, düşük maliyetli eş ürünlerin uzun mesafelere taşınması beklenen sonucun aksini doğurmaktadır.

İşletim verileri

Önceki bölümlerde verilenlerin dışında veri sunulmamıştır. Demir ikiklorür hakkında daha fazla bilgi almak için 7.4 no'lu maddeye bakınız.

Uygulanabilirlik

Prensipte, klorür prosesi yolu ile TiO_2 üretimi gerçekleştiren tüm tesisler için uygulanabilir.

Ekonomik etkenler

Veri sunulmamıştır.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

TiO_2 Uyumlaştırma Direktifi [21, The Council of the EU, 1992] gerekliliklerinden doğan diğer hususlar arasında, çevre üzerindeki etkinin azaltılması.

Örnek tesisler

Birleşik Krallık Greatham titanyum dioksit tesisi.

Referans literatür

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001], [26, EIPPCB, 2003], [90, CEFIC- INCOPA, 2004].

3.2.4.12 Enerji kullanımı

Tanım

Tesis itibarıyla klorür prosesinde enerji kullanımının tanımı için bakınız 3.2.3.3.1 no'lu madde. Tesis tasarımı, enerji kullanımını en aza indirecek şekildedir. Ayrıca, mevcut bir tesiste enerji tasarrufu, yönetim ve kontrolle ilgili bir konudur. Genellikle, enerji kullanımının en aza indirilmesine yönelik teknikler belirlenirken, tesis tasarımı, işletim ve yönetimi birlikte dikkate alınmaktadır. Özellikle, yeni tesislerde bu aynı zamanda tesisin güç temininin yüksek verimlilikli kombine ısı ve güç (CHP) sistemi ile gerçekleştirilmesini içerecektir [86, The Council of the EU, 2004].

1999'da, klorür prosesi yolu ile işletilen TiO_2 tesislerinde enerji kullanım aralığı, Tablo 3.33'te verilmektedir.

Enerji	Enerji kullanımı GJ/t TiO_2
Black End	6 – 10 (*)
Bitim işlemleri	12-18
Atık işlemi	1-3
Toplam	17 – 29 (*)
(*) 1999'da uygulanan ancak günümüzde kullanılmayan eski bir klor geri dönüşüm sistemi dahil.	

Tablo 3.33 Klorür prosesi yolu ile işletilen TiO_2 tesisleri 1999 yılı enerji kullanımı [20, CEFIC-TDMA, 2004]

Ayrıca, bu verilerde, klor absorpsiyonu ve desorpsiyonu için fazla enerjinin (en az 4 GJ/t pigment) kullanıldığı bir tekniğin uygulanması esas alınmıştır. Bununla beraber, bu teknik, AB titanyum dioksit sanayisinde artık kullanılmamaktadır.

Elde edilen çevresel yararlar

Ayrıca, prosesteki enerji verimliliği, TiO_2 üretiminin çevre üzerindeki etkisinin dolaylı bir ölçüsüdür. TiO_2 üretimi için kullanılan enerji azaldıkça, primer yakıtlarda kullanılan enerji azalmakta, sonuç olarak proseste kullanılan enerji üretimiyle ilgili atmosfere daha az CO_2 , SO_x ve NO_x emisyonu gerçekleşmektedir.

Çapraz ortam etkileri

Bu tekniğin uygulanmasının yol açtığı herhangi bir yan etki ve dezavantaj bildirilmemektedir.

İşletim verileri

Bakınız Tablo 3.16 ve Tablo 3.33. Ayrıca, Leverkusen titanyum dioksit tesisi enerji kullanımı ile ilgili bilgilere bakınız [42, UBA-Germany, 2001].

AB TiO_2 sanayisi tarafından, 2005'teki enerji kullanımını ayrıntılı olarak veren yeni veriler sağlanmamış olsa da enerji verimliliğinde kaydedilen ilerleme dikkate alındığında, klorür prosesi için toplam enerji kullanımının üst seviyesinin mevcut durumda 21 - 23 GJ/t ve ortalama 17 - 22 GJ/t pigment arasında olduğu bildirilmiştir [85, EIPPCB, 2004-2005] (bakınız aşağıda, Birleşik Krallık Greatham'da 1999-2002 arasında enerji tüketimi ile ilgili net düşüş trendini gösteren Tablo 3.29).

Ayrıca, Almanya Leverkusen'deki bir tesis için örnek olarak, 2001'de klorür prosesi yoluna ilişkin enerji talebinin (ortalama rakamlar) 18,8 GJ/t seviyesinde tahmin edildiği ve bu rakamdan 6,1 GJ/t'nin TiO_2 imalatı, 12,7 GJ/t pigment'in ise izleme işlemi için olduğu [42, UBA-Germany, 2001]'e bakınız.

Uygulanabilirlik

Klorür prosesi yolu ile TiO_2 üretimi gerçekleştiren tüm tesisler için uygulanabilir.

Ekonomik etkenler

Veri sunulmamıştır.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Çevre üzerindeki etkinin azalması ve TiO_2 üretim maliyetinin düşmesi.

Örnek tesisler

Birleşik Krallık Greatham titanyum dioksit tesisi (ve klorür prosesi yoluna dayalı diğer dört Avrupa TiO_2 tesisi).

Referans literatür

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001], [26, EIPPCB, 2003], [85, EIPPCB, 2004-2005], [86, The Council of the EU, 2004], [25, D.G. Heath, 1996], [24, Tioxide Group Ltd, 1995], [73, G.V. Ellis, 1979].

3.3 Titanyum dioksit – sülfat prosesi

3.3.1 Giriş

Titanyum dioksit, iki temel prosesten biri ile üretilmektedir: klorür prosesi (yukarıda 3.2 no'lu madde) ve sülfat prosesi (bu 3.3 no'lu madde). Her iki proseste, saf titanyum dioksit tozu, mineral hammaddesinden çıkarılarak, farklı altlıklara etkin bir şekilde dahil edilmeye uygun olacak şekilde tasarlanan muhtelif ürünlerin üretimi için öğütülüp işlenmektedir.

Uygulanan yaşam döngüsü değerlendirmesi teknikleri (bakınız 3.4.5 no'lu maddede verilen yaşam döngüsü değerlendirmesi (LCA) çalışması bulguları) iki prosesin mevcut hallerinin çevresel olarak eşdeğer olduğunu ortaya koymuş olsa da iki proses esas olarak çoğu yönden birbirinden farklıdır. Bu nedenle, bu dokümanda, prosesler ile bunların emisyon azaltım teknikleri ayrı ayrı ele alınmaktadır. İki prosesin karşılaştırması, 3.4 no'lu maddede verilmektedir.

3.3.2 Uygulanan proses ve teknikler - sülfat prosesi

Bu bölümde tanımlanan sülfat prosesinde, hazırlanan titanyum dioksit cevherini ayırtırmak (digest) için, konsantre sülfürik asit kullanılmaktadır.

Sülfat yolunda, ilmenit gibi düşük derişimli cevherlerin yanı sıra yüksek derişimli sentetik cürufklar kullanılmaktadır – bakınız Tablo 3.34. İlmenitin demir içeriğinin artması, proseste daha büyük miktarda demir sülfat eş üretimi sonucunu doğurmaktadır. Yüksek dönüştürüm verimliliği için minimum miktarda demir gereklidir, dolayısıyla %80 TiO_2 , kabul edilebilir olmayan kayıplarla birlikte kullanılabilir en yüksek derişimidir. Yalnızca sülfat prosesi, TiO_2 'nin her iki kristal formunu (anatas ve rutil) kolayca oluşturabilmektedir.

Hammadde tipi	Bileşen	Oran (% olarak kütle içeriği)
İlmenit	TiO_2	44-61
Cüruf	TiO_2	75-80

Tablo 3.34 Ana mineral hammadde bileşenleri – TiO_2 üretimi, sülfat prosesi [20, CEFIC-TDMA, 2004]

Aşağıda Şekil 3.4'de gösterildiği üzere, sülfat prosesi genellikle aşağıdaki sıralı aşamalardan oluşmaktadır.

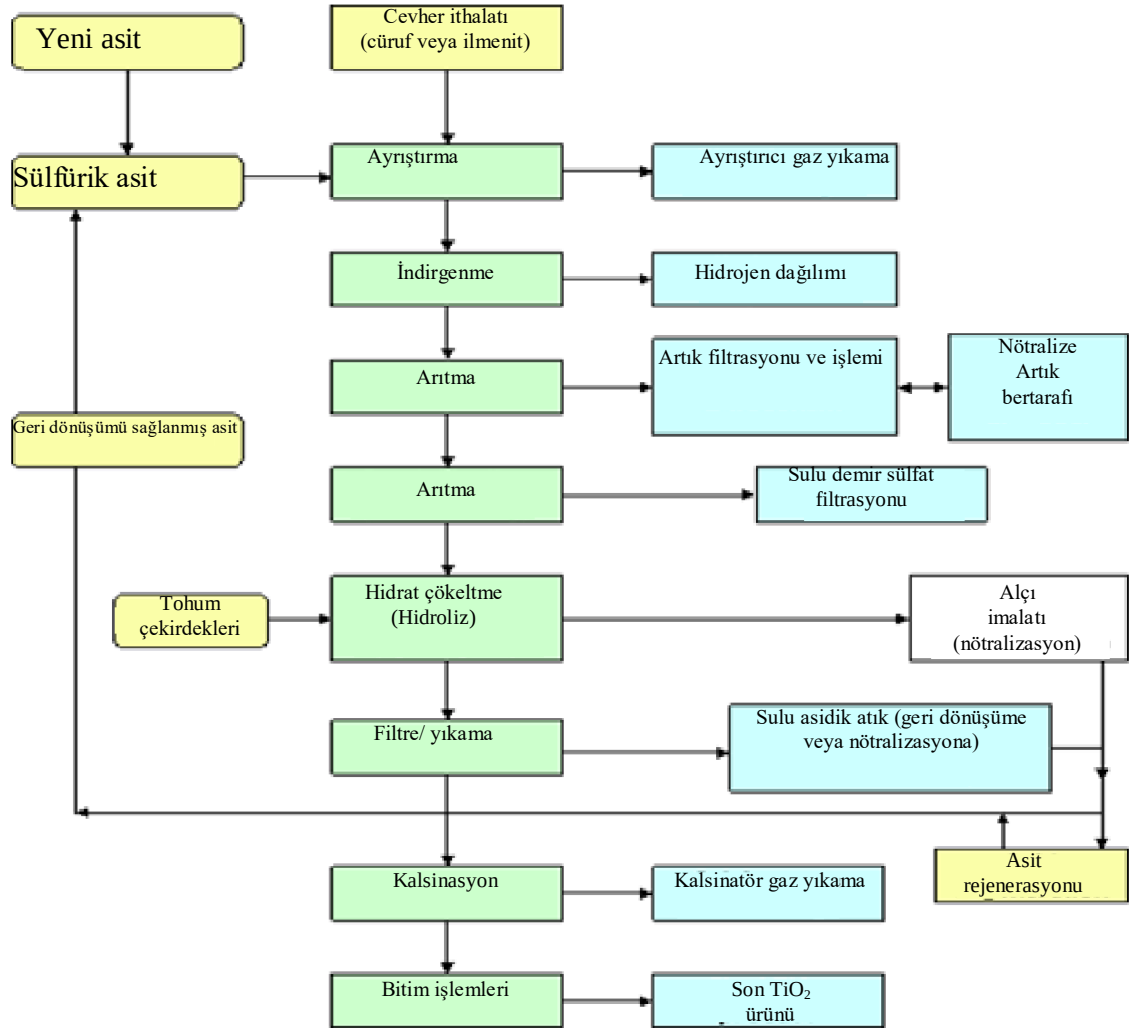
3.3.2.1 Hammadde ithalatı ve hazırlama

Cevher içeren titanyum dioksit genellikle Avrupa dışından temin edilse de Norveç'te, bazı şirketler tarafından kullanılan bir kaya ilmeniti kaynağı bulunmaktadır.

Hammadde satın alma kararları çok boyutludur (ekonomi, tesis işletilebilirliği, ürün kalitesi, azaltım maliyeti, atık bertarafı, vb.) ve zaman içinde değişebilmektedir. Gereken saflıkta hammadde, hammadde alım stratejisi kapsamında belirlenen bir dizi şartnameye göre satın alınmaktadır. Kritik faktörlerden birini, katışkılar konusu oluşturmakta, bu nedenle, titanyum cevherinin saflık kontrolü, üretim prosesinde önemli bir rol oynamaktadır.

Burada iki temel sorun bulunmaktadır. Bazı ağır metal katışkıları, son ürünlerdeki kalıntı seviyeleri beyazlık ve parlaklığı etkileyebildiğinden kabul edilebilir değildir. Bir diğer sorun, bazı cevherlerde bulunan Doğal Olarak Oluşan Radyoaktif Maddeler'in (NORM) kalıntı seviyeleridir. Bu, söz konusu hammaddelerle, işlemenin 96/29 sayılı Direktif'e [22, Euratom, 1996] tabi olduğu, bunun da cevher taşıma ve bazı atıkların bertarafının maruz kalma değerlendirmesine tabi olduğu anlamına gelebilecektir. Şirketler, Euratom gereğince personeli ve çevreyi korumak için tüm gerekli önlemleri almaktadır.

Ham cevher genellikle kapalı depolama silolarında depolanmaktadır. Sülfat prosesi için prensipte kapalı depo gerekli olmasa da bu deponun avantajları vardır. Taşıma sırasında cevherin nemlenmesi halinde, işlemeye önce cevherin kurulması gerekmektedir. Daha sonra, konsantre sülfürik asitle etkin çözme için cevher en uygun tane boylarını (genelde 40-60 µm) elde etmek amacıyla büyük bilyalı değirmenlerde öğütülmektedir. Bu aşamada çevre ile ilgili başlıca sorunu, normalde öğütme ve taşıma ekipmanı yumuşak emme altında çalıştırılarak ve gaz, torba filtrelerden deşarj edilerek kontrol edilen toz emisyonları oluşturmaktadır. Kurutma gerekli olduğunda, yanma gazının içeriği izlenmektedir. Toplanan cevher tozu, öğütülen cevhere yönelik bir depolama bunkerine taşınmaktadır.



Şekil 3.4 Genel akış şeması – sülfat prosesi ile titanyum dioksit üretimi [20, CEFIC-TDMA, 2004]

3.3.2.2 Ayrıştırma

Cevherin ayrıştırması (digestion), kesikli veya kesintisiz olarak gerçekleştirilebilmektedir. Genelde kullanılan proses, kesikli prosestir. AB üreticileri tarafından kesikli işlemin tercih edildiği belirtilmektedir. Geçmişte kesintisiz proses denenmiştir ancak bazı hammadde tiplerinde bu proses düşük verimlilikte çalışmaktadır (bakınız 9.3.2.1 no'lu madde). AB üreticileri, kesikli prosesin en uygun şekilde kullanımı konusunda geniş deneyim ve gerekli know-how'a sahip olduğundan, tüm Avrupa tesislerinde kesikli proses kullanılmaktadır. İlmenit veya cüruf (veya ikisinin dikkatli bir şekilde gerçekleştirilmiş kontrollü harmanı), yüksek derecede konsantre sülfürik asit (%80-95) ile karıştırılmaktadır ve bu, TiO₂ içeren hammaddenin ayrıştırılması için gereklidir. Ölçülü miktarda buhar, su veya seyreltik asit ilavesiyle yüksek derecede ekzotermik reaksiyon başlatılmaktadır ve yaklaşık 140 °C'de gerçekleşmektedir.

Ayrıştırma reaksiyonu denklemi şu şekilde özetlenebilir:



Kesikli proses sırasında, ekzotermik reaksiyon, reaktörün sıcaklığını 180 °C'den 210 °C'ye çıkarır ve su buharlaşır. Reaktörün çalkalanması/karıştırılması, hava üfleme ile gerçekleştirilmektedir. Hammadde olarak ilmenitin kullanılması halinde, atık gazlar küçük miktarlarda, yıkama ile giderilen toz, kükürt dioksit ve asit dumanları içermektedir. Cüruf kullanılması halinde, atık gazlar, normalde çok kademeli bir yıkama sistemi ile giderilen toz, kükürt dioksit, kükürt trioksit ve hidrojen sülfür kalıntıları içermektedir.

İki tesis, cüruf ve ilmenit harmanı kullanmakta ve atık gazları normal yıkama ile işleme tabi tutmaktadır. Bununla beraber, çok kademeli yıkama sisteminin kullanımı muhtemel seçenektir.

Çoğu durumda, yıkama sistemleri, Titanyum Dioksit Uyumlaştırma Direktifi sonucunda son yıllarda iyileştirilmiştir [21, The Council of the EU, 1992]. Genellikle sistemler, yerel koşullara uygun olacak şekilde özel olarak yapılmaktadır. Kesikli prosesin döngüsel niteliği, yıkayıcı kulelerin, müteakip uzun “kavurma” süresinde (saat ile ölçülen) görece küçük miktarların izlediği, kısa reaksiyon süresinde (dakika ile ölçülen) büyük gaz miktarlarını sevk kapasitesine sahip olmasını gerektirmektedir.

Ortaya çıkan katı kek, su ve müteakip yıkama adımından geri dönüşümü sağlanan asitte çözünmektedir. Herhangi bir çözünmez madde, flokülasyon ve filtrasyon yoluyla giderilmektedir. Daha sonra, arıtılan çözeltideki titanil sülfat (TiOSO_4) hidrolize edilmekte, bu işlem sonucunda, sulu TiO_2 çöktürülürken diğer sülfatlar, örneğin demir sülfat (FeSO_4), çözeltide kalır.

Ekzotermik reaksiyondan dolayı, cevherin kalitesi ve reaksiyona girebilirliği dikkatli bir şekilde kontrol edilmek zorundadır. Normalde, tüm bileşenler, bir başkaf ifadeyle cevher, konsantre asit, cüruf söz konusu ise dumanlı sülfürik asidin miktarları, istenmeyen basınç ortaya çıkmasını önlemek için, reaktöre eklenmeden önce dikkatli bir şekilde ölçülmektedir.

Reaksiyondan elde edilen primer ara ürün, titanil sülfat (TiOSO_4) olup, hem demir sülfat hem demirç sülfat, yan ürün olarak üretilmekte ve tümü çözeltide aşırı doymuş halde tutulmaktadır. TiO_2 kristalitlerinin kontrolsüz çöktürülmesini engellemek amacıyla, çözeltinin kararsızlığının önlenmesine dikkat edilmelidir.

Atık gazlar, çoğu yerel koşullara bağlı olan çeşitli yöntemlerle işleme tabi tutulmaktadır (bakınız 3.3.4.10.1 no'lu madde).

3.3.2.3 İndirgenme

Primer cevher olarak ilmenit (veya ilmenit - cüruf harmanı) kullanıldığında, ayrıştırıcı çözeltisi, demir iyonlarını (Fe^{3+}) demiriki iyonlarına (Fe^{2+}) dönüştürmek için hurda demir ile temas ettirilmektedir. Aksi takdirde demir, tüm müteakip işleme aşamaları boyunca TiO_2 'de kalacaktır. Çözeltinin, krom veya nikel gibi ağır metallerle kontaminasyonunu önlemek amacıyla, hurda demirin kalitesi kontrol edilmek zorundadır. Bu proses, normalde havaya yayılarak zararsız hale getirilen az miktarda hidrojen ortaya çıkarmaktadır.

Özellikle alan tutuşma kaynaklarından arındırıldığında patlama tehlikesi son derece düşük olmaktadır. Sülfat prosesinin, Seveso II kurallarına [23, The Council of the EU, 1996] tabi olmadığı unutulmamalıdır.

Bir tesis, cüruf ayrıştırması çözeltisini, ilmenit ayrıştırmasının indirgenmemiş çözeltisiyle harmanlamakta, dolayısıyla herhangi bir hurda demir kullanmamaktadır.

3.3.2.4 Arıtma (clarification) ve kristalleştirme

Askıda maddeler çözeltiden, flokülasyon ve filtrasyon yoluyla giderilmektedir. Bu maddeler, titanil sülfatın geri kazanımı için seyreltik atık asitle yıkanmaktadır. Asidik filtrat çözeltileri, prosese geri verilmektedir. Katı artık, düzenli depolama alanına gitmeden önce kireç veya kireçtaşı ile nötralize edilmektedir. Bu malzeme bazı zamanlar, ileri işleme tabi tutulduktan sonra, inert dolgu maddesi olarak veya diğer uygulamalarda kullanılmaktadır ancak bu, sınırlı pazarlar ve bazı cevherlerden kaynaklanan katışkılarından dolayı genellikle mümkün olmamaktadır.

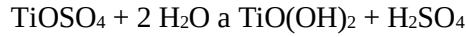
Bir tesiste, TiO_2 verimini artırmak için artıkların küçük bir bölümü (<%3) kostik soda ile nötralize edilmekte, yıkanmakta, kurutulmakta ve ayrıştırma adımına eklenmektedir

Ana hammadde olarak ilmenit (veya ilmenit - cüruf harmanı) kullanıldığında, arıtılan çözelti genellikle, katı heptahidrat (sulu demir sülfat) olarak demir sülfat kütlelerini gidermek için kesikli soğutucu/kristalleştiricilere pompalanmaktadır. Bu katı ve ilgili ürünleri, örneğin su arıtma, farmasötik ve pigment sanayilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Burada, “Sulu demir sülfat ve ilgili ürünler” başlıklı 7.5 no’lu maddeye atıf yapılmaktadır. Demirsiz hale gelen ürün çözeltisi, ince partikülleri gidermek için filtrelerle düzeltilmekte ve nihai olarak, evaporatörlerde yoğunlaştırılmaktadır.

3.3.2.5 Hidroliz (hidrat çöktürmesi)

Sulu titanyum dioksit, kauçuk ve tuğla kaplamalı yumuşak çelik kaplarda çözeltinin buharla hidrolizi yoluyla üretilmektedir.

Hidroliz reaksiyonu şöyledir:



Sulu TiO_2 ’nin çöktürülmesi, çözelti birkaç saat kaynatılıp 60 °C’ye soğutularak gerçekleştirilmektedir. Partiye doğru TiO_2 çekirdeğinin eklenmesi, titanyum dioksidin nihai kristal boyu ve biçimini (anatas veya rutil kristalleri) belirlemektedir. Prosesin bu aşamasının birçok değişik yerel biçiminin bulunduğu belirtilmektedir.

Sulu TiO_2 , asıltıdan filtrelenmekte ve filtre keki, herhangi bir absorbe edilen metal iyonlarını gidermek için yıkanmaktadır. Prosesin bu aşamasında, %20 - 25 H_2SO_4 ve %10 – 15 çözünür tuz derişimine (esas olarak demir, alüminyum ve magnezyum sülfatları) sahip kullanılmış asit ortaya çıkmakta ve tercihen ticari bir ürün olarak (örneğin, beyaz alçı) yerel pazarlarda satılan alçı üretmek üzere asidin geri dönüşümü sağlanmakta veya kireç/kireçtaşıyla nötralize edilmekte ya da satma imkanı bulunmuyorsa, düzenli depolama alanına bertaraf edilmektedir.

Ana proses çözeltisi, sulu titanyum iyonlarının aşırı doymuş çözeltisi olduğundan, kontrolsüz hidrolizi (kararsızlık) engellemek için dikkatli bir şekilde işleme tabi tutulmak zorunda olduğu unutulmamalıdır. Bunu yansıtmak için, proses hem üretim hızı hem sıcaklık kontrolünde kararlı işlemler gerektirmektedir. Özellikle ilmenitten üretilen çözelti genelde, kararlılığa ve hidrolizin kontrolüne yardımcı olmak için önceden yoğunlaştırılmaktadır.

Düşük F/T (demir/titanyum) oranları olarak adlandırılan oranlarla çalışmak, yıllar içinde sanayide edinilen uzmanlığın bir örneğidir. Tüm sistemler, çöktürme sırasında iyi kontrole olanak tanıdıkları sürece, işletme bakımından eşdeğer olarak durmaktadır. Tek değişiklik, kristalit topaklarının boyu konusundadır. Bu, proses ardılında kalsinatör deşarjının mümkün olduğunca yakın uyumlu tane boyu dağılımını sağlamak için dikkatli bir şekilde kontrol edilmektedir.

3.3.2.6 Filtrasyon ve yıkama

Çöktürülmüş sulu TiO_2 , vakum filtrelerde ana çözeltiden (bir başka ifadeyle güçlü asit, yaklaşık %20 – 25 H_2SO_4). Bu asidik filtrat, yeniden yoğunlaştırılmakta veya ayrıştırma adımına geri verilmekte veya kireç/kireçtaşı ile nötralize edilebilmekte ve ürün alçı, alçıpan, vb. imalatı için satılmaktadır. Ana çözeltinin ayrılmasından sonra, filtre keki su veya zayıf asitle yıkanmaktadır. Bileşke katı, seyreltik sülfürik asit ve alüminyum ile sulu hale getirilmekte veya demiri, demirli halde sürdürmek için genellikle, bir tervalent titanyum çözeltisi indirgen madde olarak eklenmektedir.

Şlam, son demir kalıntıları gidermek için 50 °C’de liçlenmektedir (bazı zamanlar “ağartma” olarak da adlandırılmaktadır). Böylece, artık katı metaller (Fe, Cr, Mn ve V), bir indiger katkı maddesi (örneğin, tervalent titanyum veya alüminyum) ve asit (liç maddesi) eklenerek hidrattan giderilmektedir. Gıda zincirindeki potansiyel etkisinden dolayı çinko kullanımı önerilmemektedir.

Daha sonra şlam, son yıkama ve susuzlaştırma işleminden geçirilmektedir. Pülp, yıkama ile giderilmesi mümkün olmayan adsorbe sülfürik asit içermeye devam etmektedir. Bu aşamada, kristalit büyümesini artırmak ve kalsinasyon sırasında nihai kristal biçimini belirlemek için pülpe koşullandırma maddeleri ve rutil eklenebilmektedir.

AB-25’te bir tesis, ağartma için konsantre sülfürik asit kullanımı bildirmektedir ancak, bu teknikle ilgili herhangi bir ayrıntı bulunmamaktadır [85, EIPPCB, 2004-2005].

3.3.2.7 Kalsinasyon

Döner fırınlar doğrudan yağ veya gaz yakıtlıdır. Pülp, cazibe ile yanma gazlarına karşı akım olarak hareket etmektedir. Su ve kükürt oksitleri, pülpten atılmaktadır. Pigmentin doğru kristal tipi ve tane boyu üretiminde, sıcaklık kontrolü (özellikle gaz alevi ile doğrudan temasın söz konusu olduğu durumlarda) önemlidir.

Geçmişte SO_2 emisyonlarını Titanyum Dioksit Uyumlaştırma Direktifi’nde verilen sınırın altına indirmek için, ayrıştırıcı gazında olduğu gibi, yıkayıcı kalsinatör gazı işlemi iyileştirilmiştir [21, The Council of the EU, 1992]. TiO_2 tozu, yıkama yoluyla giderilmekte ve tozun geri dönüşümü sağlanmaktadır. SO_3 , elektrostatik çöktürücüler ile giderilmektedir. Gazın SO_2 bileşeni, yıkanmakta veya katalitik olarak SO_3 ’e yükseltgenmekte ve sülfürik asit oluşturacak şekilde absorbe edilmektedir. Sülfürik asidin ise geri dönüşümü sağlanmaktadır. Bir tesiste, atık gazlar kısme atık asidin ön derişimi için kullanılmaktadır.

3.3.2.8 Atık işlemi

Titanyum sanayisinde, “güçlü” asit ve “zayıf” asit terimlerini kullanmak yaygın bir uygulamadır. Bu terimler, TiO_2 Uyumlaştırma Direktifi’nde tanımlanmaktadır [21, The Council of the EU, 1992]. Basit anlamda, “güçlü” asit, ayrıştırma kekinin hidrolizinden hemen sonra meydana geldiği kuvvetiyle sülfürik asittir (bakınız yukarıda 3.3.2.2 no’lu madde). “Zayıf” asit, özellikle ayrıştırma keki hidrolizinden kaynaklanan çöktürülmüş TiO_2 pülpu yıkanırken güçlü asidin seyreltilmesinden kaynaklanan sülfürik asittir. Güçlü atık asit işlemi için iki seçenek vardır: geri dönüşüm sonrası yeniden derişim; nötralizasyon. Bakınız 3.3.2.6 no’lu madde ve Şekil 3.5. Zayıf asidin doğrudan geri dönüşümü sağlanmakta (proseste bu işlem için kapasite sınırlıdır) veya nötralize edilmektedir. Zayıf asidin yeniden yoğunlaştırılması maliyet etkin veya çevresel olarak duyumsanır değildir.

3.3.2.9 Bitim işlemleri bölümü

Bitim işlemleri bölümü, klorür ve sülfat prosesinde ortaktır. Ortaya çıkan katı soğutulmakta, öğütülmekte, kaplanmakta, yıkanmakta, kurutulmakta, mikronize edilmekte ve paketlenmektedir. Kaplama öncesinde, iki öğütme aşaması kullanılmaktadır:

- Kalsinasyon prosesinden çıkan toplaşık partikülleri (20 mm'ye kadar), 75-100 μ m'ye kırmak için kuru öğütme,
- En uygun pigment özellikleri için doğru boyda ince partiküller (0,2 - 0,4 μ m) elde etmek için yaş öğütme.

3.3.2.9.1 Kaplama

Kaplamanın ana amacı, dayanıklılığı artırmak ve belli boya tiplerinde meydana gelen sararmayı azaltmak ayrıca, pigmentlerin kendi özel altlıklarında dağılabilirliğini artırmaktır.

Kaplama, diğer malzemelerin küçük bir yüzdesinin, pigment yüzeyine çökmesini içerebilmektedir. Yaygın olarak, silika hidroksitleri, titanyum, zirkonyum ve alüminyum kullanılmaktadır. Normalde kaplama maddeleri, çözünür sülfat veya klorürler olarak, öğütülmüş şlama eklenmekte, şlam sürekli karıştırılmaktadır.

Çözelti pH'si ayarlanarak, sulu oksit, pigment partiküllerinin yüzeyine çöktürülmektedir. Bir pigmente ardışık işlemlerle ayrı olarak veya tek bir işlemde eş zamanlı olarak iki veya daha fazla sulu oksit kaplaması uygulanabilmektedir.

3.3.2.9.2 Son işleme

Kaplama sonrasında pigment, öğütülmeden önce, toplaşık partikülleri ayırmak için bir mikronizatör (microniser) veya akışkan enerjili değirmende yüksek hızlı buhar içinde akarak yıkanmakta ve kurutulmaktadır. Bu aşama, tüm modern pigment uygulamaları için gereken yüksek kalitenin elde edilmesinde elzemdir.

Mikronizasyon sırasında ortaya çıkan partikül madde, konvansiyonel ısı eşanjörleri veya barometrik ayak (barometric leg) içinde, akışkan enerjili değirmenden çıkan buharın yoğunlaşmasından önce torba filtrelerle düşük seviyelere indirilmektedir. Buhar yoğunlaşmasının kullanılmadığı durumlarda, partikül madde, buhar atmosfere verilmeden önce giderilmektedir.

Ayrıca, çeşitli ortamlarda dağılabilirliklerini artırmak için birçok TiO_2 pigmenti hafif organik yüzey işlemine verilmektedir. Bu, genellikle son öğütme aşamasında gerçekleştirilmektedir. Çeşitli organik bileşikler, katkı maddeleri olarak kullanılmaktadır. Polioller, aminler ve silikon türevleri bu bileşiklerin en yaygın türleridir.

Son ürün, kağıt torbalarda paketlenmektedir (manüel veya otomatik olarak); yarı dökme konteynerlerinde paketlenmekte veya karayolu tankerlerinde ihraç edilmektedir.

3.3.2.10 Sülfat prosesinden kaynaklanan sulu emisyonlar için azaltım sistemleri

Herhangi bir atık işlemi bulunmaması halinde, sülfat prosesinde, artışem bölümü metal sülfatları ve sularını içeren büyük miktarlarda güçlü atık sülfürik asit ve sulu asidik atıklar oluşur.

Bu güçlü atık asidi işlemiden geçirmek için kullanılan iki ana sistem, asit geri dönüşümü veya nötralizasyondur. Bununla beraber, modern titanyum dioksit imalat proseslerinde genelde, herhangi bir belirli tesis için seçilen özel işlem kombinasyonunu etkileyen sulu demir sülfat üretimi ve pazarlamasını içeren komple bütün eş ürün stratejisi bulunmaktadır - bakınız 7.5 no'lu madde.

3.3.2.10.1 Asit geri dönüşümü

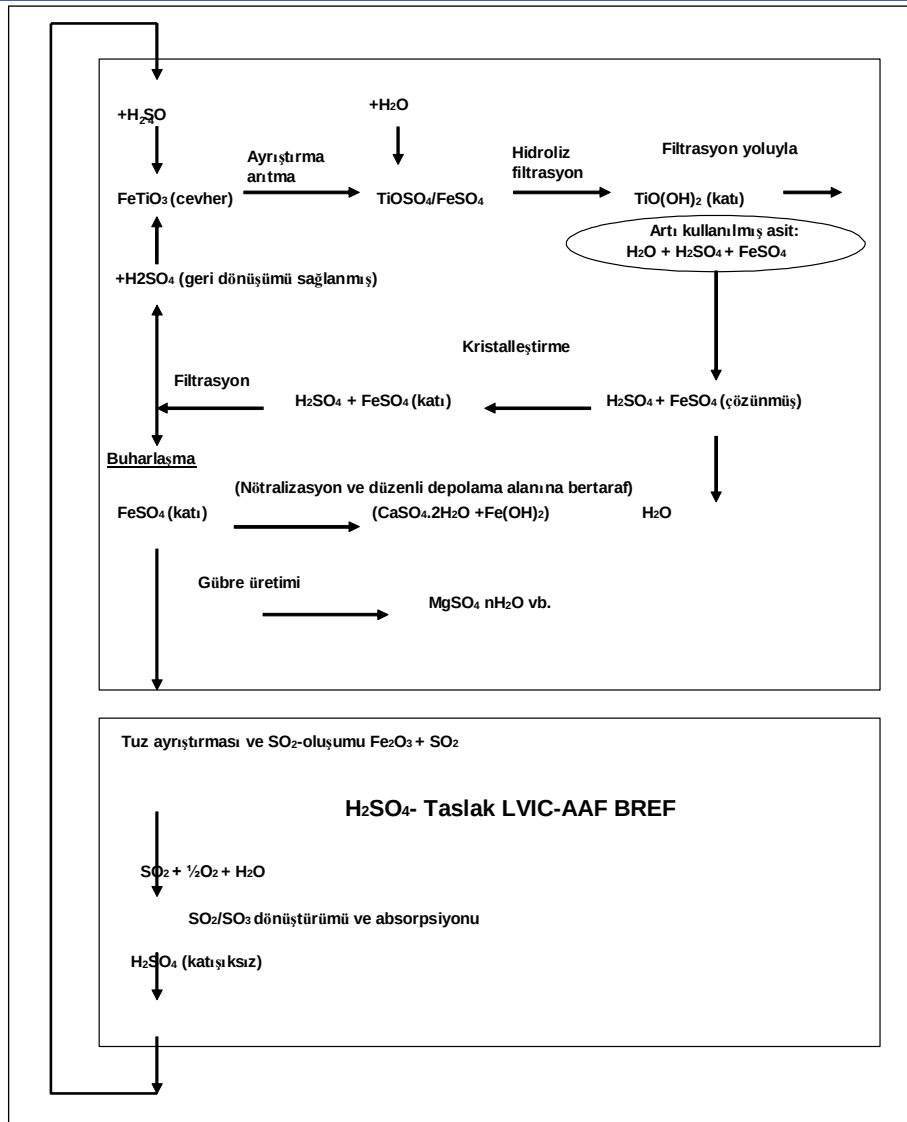
Güçlü atık asit, karmaşık çok aşamalı bir proste buharlaşma yoluyla yaklaşık %70 H_2SO_4 'e yoğunlaştırılmaktadır Yoğunlaştırma prosesi sırasında, çözünür tuzlar çöktürülmekte ve %70 asidin soğutulmasından sonra filtrelenmektedir. Bu asit, ayrıştırma adımıyla yeniden kullanılabilir veya yaklaşık %80 H_2SO_4 'e yoğunlaştırılabilir ve daha sonra, TiO_2 içeren cevherin ayrıştırılmasında kullanılmaktadır.

Bir tesis, atık asidin, uygun bir seviyede yoğunlaştırıldıktan sonra, fosforik asit üretimi için kullanıldığını bildirmektedir. Fosforik asit ise gübre üretimi için kullanılmaktadır.

Ayrılan filtre tuzları (esas olarak monohidrat formunda demir sülfat) termal olarak demir okside ve yine ayrıştırma adımıyla kullanılan taze sülfürik aside dönüştürülen kükürt diokside ayrıştırılabilir. Dolayısıyla, esas olarak iki geri dönüşüm devresi bulunmaktadır: birincisinde, TiO_2 prosesinde kalan bir asit ele alınırken, ikincisinde, metal sülfata dönüştürülen ve kükürt değerlerinin geri kazanımı için ayrıştırılması gereken asit ele alınmaktadır. Alternatif olarak, filtre tuzları, gübre sanayisinde kullanım veya düzenli depolama bertaraf için nötralize edilebilir.

Filtre tuzları kavrulmasından çıkan SO_2 'den sülfürik asit üretimi, işlemin sülfürik asit prosesi kapsamına girdiği noktadır - bakınız Büyük Hacimli İnorganik Kimyasallar - Amonyak, Asit ve Gübre (LVIC-AAF) MET-REF.

Genel şema aşağıda Şekil 3.5'te verilmektedir.



Şekil 3.5 Genel sülfürik asit geri dönüşüm proses şeması – TiO₂ sülfat yolu [20, CEFIC-TDMA, 2004]

3.3.2.10.2 Nötralizasyon

Nötralizasyon hem güçlü hem zayıf asit için kullanılmaktadır. Normalde güçlü asit için uygulanan proses, iki aşamalı nötralizasyondur:

- 1. aşama: Saf beyaz alçının üretildiği, tebeşir veya kireçtaşı ile nötralizasyon
- 2. aşama: Dengeli metal hidroksitler ve alçı karışımı kırmızı alçı üretmek için pH 8-9'a nötralizasyon

Bu çok aşamalı prosesin amacı, prosesin, birçok endüstriyel ve tarımsal uygulamada kullanılmak üzere pazarlanabilir eş ürünler üretmek için tasarlanmasıdır. Alçı levha için beyaz alçının gerekmesi halinde, alçının özelliklerinin alçı levha imalat gereklilikleriyle uyumlu olmasını sağlamak için ilave proses adımları gerekmektedir. TiO₂ sülfat prosesi sanayisi için uzun süreli strateji, girdi ve çıktılarının en uygun şekilde dengelenmesini amaçlamaktadır, burada olasılıkla en iyi örnek, Avrupa'da bol miktarda ucuz sübvansiyonlu baca gazı kükürt giderme (FGD) ürünü alçı arzı bulunsa da kaliteli olmasından dolayı alçıpan üretimi uygulamalarında kendine yer bulan beyaz alçıdır.

Genellikle zayıf asit, tek bir ürün (kırmızı) alçı veren kireçtaşı ve kireç kullanılan iki aşamalı bir prosesle nötrale edilmektedir.

3.3.2.10.3 Artışlem atıksuyu

Atıksu esas olarak pigment ve nihai kaplama prosesindeki kostik ve kostik bazlı katkı maddelerinin kullanılmasından kaynaklanan sodyum sülfat içermektedir. Kaliteye bağlı olarak, askıda katı maddeler giderildikten sonra akarsulara verilebildiği gibi arıtılabilmekte ve sülfat tesisi asidik atıksuyuyla birleştirilebilmektedir.

3.3.2.10.4 Soğutma suları

Özellikle soğutma için kullanılan herhangi bir su, paralel Endüstriyel Soğutma Sistemleri MET-REF'i kullanılarak değerlendirilebilir.

3.3.2.10.5 Eş ürünler

Ana eş ürünler ve bunların kullanımları aşağıda sıralanmıştır:

- Demir sülfat, demir oksit pigmentleri için hammadde ve beton Cr anti-alerjik), yem ve gübre katkı maddesi olarak, belediye atıksu arıtma işlemlerinde (fosfor giderimi) kullanılmaktadır.
- Demir sülfat, su arıtmada kullanılan demirüç formuna dönüştürülmektedir.
- Beyaz alçı (alçıpan ve çimento sanayisi) ve kırmızı alçı (tarımsal kullanım). Ayrıca, kırmızı alçı, gevşek killi zeminleri kararlı hale getirmek için (karayolları, vb. için) katılaştırma maddesi olarak kullanılabilir. Organik gübre ile harmanlanan kırmızı alçı aynı zamanda, taşocakları, düzenli depolama alanları ve kontamine sahaların kaplama ve peyzaj faaliyetleri için kullanılmaktadır. Son olarak, bu eş ürün, çimento sanayisinde kullanılabilir.
- İlmenit artığı (ilmenit kumu), çimento sanayisinde silikat ürünü ve arazi ıslahında dolgu maddesi olarak kullanılabilir.
- Filtre tuzu kavrulmasından çıkan demir oksit, çimento sanayisinde kullanılmaktadır.
- Konsantre asit, gübre sanayisinde kullanılabilir.
- Alçı imalatı sırasında, kaliteli CO₂ üretilebilir. Bu CO₂ şişelenerek karbonatlı içecekler için satılabilir.

3.3.3 Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri - sülfat prosesi

Tüm veriler, Tablo 3.5'te verilen beş Avrupa tesisine (Polonya Police ve Slovenya Celje dışında) aittir ve 1999 yılı verileridir [20, CEFIC-TDMA, 2004] ve aksi belirtilmedikçe, tüm tüketim ve emisyon birimleri, kg/TiO₂ pigment ton'u cinsindendir. Sülfat prosesi kullanarak TiO₂ üretiminin mevcut çevre performansı için Şekil 3.4'e ve 3.3.3.6 no'lu maddede verilen çevre performansı örnek çalışmasına bakınız.

3.3.3.1 Hammadde tüketimi

3.3.3.1.1 Ayrıştırma

Cevher kullanımı

Ana hammaddenin TiO₂ içeriği, %44 - 80 arasında değişmektedir ve çoğu tesis kendi temin ve işleme koşullarına en iyi uyan kendi benzersiz hammadde aralığına sahiptir. Genellikle, herhangi bir dönemde, bir tesis ya cüruf ya ilmenit kullanacaktır ancak, cüruf - ilmenit harmanları da kullanılabilir ve iki tesis bu harmanları iyi kullanmaktadır.

Farklı cevherlerin etkisinin karmaşık proses olarak ortaya çıktığı, örneğin cüruf kullanımının genel enerji tüketimini artırdığı ve katı emisyonlarını azalttığı ancak, aktif bir eş ürün satış politikası ile bu etkinin dengelenebileceği belirtilmektedir. Bu husus, 3.4.5 no'lu maddede yaşam döngüsü değerlendirmesinde ayrıntılı olarak ele alınmaktadır.

Bölüm ana malzemeleri	İlmenit	Cüruf	TiO ₂ geçiş oranı
kg/t TiO ₂ (ortalama)	1662	956	1131
kg/t TiO ₂ (ortalamaların maksimum değerleri)	2540	1405	1222
kg/t TiO ₂ (ortalamaların minimum değerleri)	220 ^{(1), (2)}	0	1057
Notlar: 1. Bu rakam, teorik tüketimin oldukça altındadır ancak, minimum miktarda ilmenit kullanan tesisin aynı zamanda minimum miktarda cüruf kullandığı sonucunu çıkarmak doğru değildir. 2. Bu örnekte, 1999'da bir tesis, az miktarda ilmeniti, ana cüruf beslemesi ile harmanlamıştır.			

Tablo 3.35 Sülfat prosesinde ana titanyumlu hammaddelerin kullanımı

Sülfat prosesinde ana titanyumlu hammaddelerin kullanımı, Tablo 3.35'te verilmektedir. Klorür prosesinde olduğu gibi bu, kullanımların doğrudan karşılaştırmasını çok anlamlı kılmamaktadır. TiO₂ ürün geçişine bakmak daha yararlı bir karşılaştırma sunabilmektedir. Ortalama tüketimin hammaddede, +/-%8 aralıkla, TiO₂ pigmenti tonu başına 1131 kg TiO₂ olduğu görülmektedir. Özellikle hammadde harmanlarındaki değişiklik ışığında, bu aralıktaki bir değişiklik çok önemli kabul edilmemektedir.

Sülfürik asit kullanımı

Sülfürik asit kullanımı esas olarak hammaddenin katışkı içeriğine bağlıdır ancak aynı zamanda, ne kadar geri dönüşümü sağlanmış asit kullanılabilirliğini kontrol eden atık işlemi seçiminden etkilenmektedir. Bu karmaşık bir çevre konusudur ve yaşam döngüsü değerlendirmesi dengesine katkıda bulunmaktadır zira kullanılan asit ve cevher kombinasyonuna bağlı olarak farklı çevresel etkilerin etkileşimi söz konusudur. Sülfat prosesi ile titanyum dioksit üretiminde sülfürik asit kullanımı, Tablo 3.36'da verilmektedir.

Bölüm ana malzemeleri	Sülfürik asit, yeni (%100)	Sülfürik asit, geri dönüşümü sağlanmış (%100)	Sülfürik asit, toplam (%100)
kg/t TiO ₂ (ortalama)	2362	1067	3250
kg/t TiO ₂ (ortalamaların maksimum değerleri)	3740	1634	4394
kg/t TiO ₂ (ortalamaların minimum değerleri)	956	80	2430

Tablo 3.36 Sülfat prosesi ile titanyum dioksit üretiminde sülfürik asit kullanımı

3.3.3.1.2 İndirgenme

Hammaddenin ilmenit veya cüruf - ilmenit harmanı olması halinde, hurda demir gerekmektedir. Kullanım esas olarak, sistemdeki demirüç miktarına bağlıdır. Hurda demir kullanımı, Tablo 3.37’de verilmektedir.

Bölüm ana malzemeleri	Hurda demir
kg/t TiO ₂ ortalama	150
kg/t TiO ₂ maks.	250
kg/t TiO ₂ min.	127

Tablo 3.37 Hurda demir kullanımı

3.3.3.1.3 Arıtma (clarification) ve kristalleştirme

Reaksiyona girmeyen ince kısımların çözeltiden giderimine yardımcı olmak için küçük miktarlarda filtre yardımcılarını kullanılmaktadır. Prosesin bu aşamasında başka malzeme kullanılmamaktadır. Bununla beraber, müteakip kullanım veya bertaraf öncesinde, metal iyonu katışkılarını kararlı hale getirmek ve herhangi bir kalan asidi gidermek için artık nötralize edilmektedir. Normalde bu amaçla kireç veya kireçtaşı kullanılmaktadır. Bu veriler, aşağıda verilen genel malzeme kullanımı tablosunda (Tablo 3.38) belirtilmektedir.

3.3.3.1.4 Hidroliz, filtrasyon ve yıkama

Prosesin bu aşamalarında önemli malzeme tüketimi yoktur ancak, işlem gerektiren güçlü atık asit bu aşamada üretilmektedir. Bu, yukarıda 3.3.2.10 no’lu maddede tanımlandığı ve Şekil 3.5’te gösterildiği üzere, yeniden yoğunlaştırma, vb. veya nötralizasyon yoluyla gerçekleştirilmektedir.

3.3.3.1.5 Kalsinasyon

Kristal büyümesine yardımcı olmak amacıyla, küçük oranlarda KCl gibi mineral tuzlar eklenmektedir.

3.3.3.1.6 Atık işlemi

Bakınız aşağıda 3.3.3.1.8 ve 3.3.3.1.9 no’lu madde.

3.3.3.1.7 Bitim işlemleri

Bu aşamada inorganik metal sülfatlar ve kostik soda kullanılmaktadır ve bunların kullanımları aşağıda özet Tablo 3.38’de verilmektedir.

3.3.3.1.8 Sülfat prosesinden kaynaklanan sulu emisyonlar için azaltım sistemleri

Seçilen azaltım sisteminin nötralizasyon olması halinde, önemli miktarlarda kireç ve kireçtaşı kullanılmaktadır – bakınız bitim işlemlerindeki malzeme kullanımını da kapsayan Tablo 3.38.

Bölüm ana malzemeleri	Al ₂ (SO ₄) ₂ (%100)	H ₂ O ₂ (%50)	Ca(OH) ₂ (%100)	CaCl ₂ (%100)	CaCO ₃ (%100)	NaOH (%100)	Al(OH) ₃ (%100)
kg/t TiO ₂ (ortalama)	21	12	363	15	1380	90	30
kg/t TiO ₂ (maks. ortalama)	21	12	800	15	2954	168	53
kg/t TiO ₂ (min. ortalama)	21	12	30	15	36	46	15

Tablo 3.38 Kullanılan malzemeler - azaltım sistemleri sulu emisyonları ve bitim işlemleri bölümü [20, CEFIC-TDMA, 2004]

3.3.3.1.9 Sülfat prosesinden kaynaklanan gaz emisyonlar için azaltım sistemleri

Küçük miktarlarda kostik ve peroksit kullanılabilir. Bunlar yukarıda Tablo 3.38’de verilmektedir.

Tüm proseste kullanılan başlıca malzemeler özetlenirken dikkate alınması gereken temel husus (yukarıdaki kutu ve tablolarda belirtilmemektedir), nötralizasyonun ana atık işlemi yöntemi olup olmadığına bağlı olarak, kullanılan nötralizasyon malzemelerinin geniş aralığıdır. Bu verilerin bazıları bir veya iki tesise özgüdür. Dahili geri dönüşüm arttıkça, daha az nötralizasyon hammaddesinin kullanıldığını belirtmek gerekir.

3.3.3.2 Yardımcı girdi tüketimi - enerji ve su

İlk kavram, yukarıdaki gibi, her bir proses aşaması için enerji ve su tüketimlerinin sunulması yönünde olmuştur ancak bu, tesislerin sahip olduğu ölçüm sistemlerindeki sınırlamalar ve su ile ilgili olarak, mevcut birçok geri dönüşüm düzenlemesinden dolayı aşırı derecede karmaşık bulunmuştur. Bunun yerine, bir bütün olarak tesisler için daha basit veri kümesi sunulmaktadır.

3.3.3.2.1 Enerji

Sülfat prosesine dayalı titanyum dioksit pigmenti üretimine ilişkin toplam enerji tüketimi, yaklaşık ortalama 36 GJ/t olmak üzere, 24 - 45 GJ/t arasındadır.

Enerji birimleri, GJ/TiO₂ pigmenti ton’u şeklindedir. Tablo 3.39’da verilen elektrik, buhar, gaz ve ağır fuel oil tüketimleri, prosesin aşağıda belirtilen üç ana bölümüne ilişkindir [20, CEFIC-TDMA, 2004]:

1. Cevher hazırlama - kalsinasyon, 3.3.2.1 - 3.3.2.7 no’lu madde
2. Bitim işlemleri , 3.3.2.9 no’lu madde
3. Atık işlemi, 3.3.2.8 no’lu madde

Proses bölümü	Sülfat, ortalama	Sülfat, maksimum	Sülfat, minimum
Tarih	1999	1999	1999
Enerji TiO₂ kullanımı, cevher hazırlama - kalsinasyon/yükseltgenme			
Elektrik GJ/t	1,9	3,1	1,0
Buhar GJ/t	5,5	9,0	1,4
Gaz GJ/t	9,7	12,5	7,3
Enerji: TiO₂ kullanımı, bitim işlemleri			
Elektrik GJ/t	1,3	3,4	0,6
Buhar GJ/t	8,5	12,8	1,2
Gaz GJ/t	2,4	4,2	0,0
Enerji atık işlemi			
Elektrik GJ/t	1,0	2,5	0,1
Buhar GJ/t	3,3	11,4	0,0
Gaz GJ/t	0,4	3,0	0,0
Ağır fuel oil , kömü, kok GJ/t	2,4	8,7	0,0
Tesis başına genel enerji toplamı	36,4	45,3	23,7

Tablo 3.39 TiO₂ üretimi enerji tüketimi - sülfat prosesi [20, CEFIC-TDMA, 2004]

Bu veri satırlarının, münferit tesislerin münferit bölümlerine ilişkin tüm verilerin ortalama, maksimum ve minimum değerleri olduğu unutulmamalıdır [20, CEFIC-TDMA, 2004]. Klorür prosesinde olduğu gibi, enerji kullanım analizi basitleştirilmiştir [20, CEFIC-TDMA, 2004].

Ayrıca, bunların, tesislerin enerji kullanımları olduğu ve hammadde (cevher, oksijen, vb.) üretiminde kullanılan enerjiyi içermediği unutulmamalıdır. Bunlar, yaşam döngüsü değerlendirmesi (LCA) çalışmasında dikkate alınmaktadır - bakınız 3.4.5 no'lu madde. Ayrıca, LCA, gerçekçi ısı/güç enerji dönüşüm verimliliği kullanımının ilişkin kabul edilmiş ve denetlenebilir bir yöntemini içermektedir [20, CEFIC-TDMA, 2004].

Cevher hazırlama - kalsinasyon, görüşler

Çok sayıda tesis, belli bir nedeni olmaksızın, prosesin bu bölümünde, diğer bölümlere göre büyük ölçüde daha az enerji tüketimine sahiptir. Yaklaşık +/-%30 ortalama ile ilgili bir değişiklik söz konusudur.

Bunun tipik sebepleri aşağıda verilmektedir:

- Elektrik kullanımı büyük oranda akımların sayısı ve büyüklüğüne bağlıdır.
- Hammadde kurutma, 0,5 GJ/t'ye kadar titanyum dioksit pigmenti kullanmaktadır.
- Cüruf, öğütme için daha fazla enerji, bir başka ifadeyle yaklaşık 0,2 GJ/t, gerektirecektir.
- Buhar: cüruf tesisleri, ~ 0,5 – 1,3 GJ/t değerinde konsantratörlere ihtiyaç duymamaktadır.
- Kristalleştirme soğutması için amonyak kullanımı, enerji tüketimini azaltabilmektedir.
- Yoğunlaştırmada buhar kullanımı, çözelti ön ısıtıcıları ve çok etkili konsantratörlerin kullanılıp kullanılmamasına göre büyük oranda değişebilmektedir.
- Gaz esas olarak kalsinasyon için kullanılmakta ve gaz kullanımı, susuzlaştırma tipi (besleme katıları), besleme tipi ve sıcak gaz geri dönüşüm kullanımına bağlı olmaktadır. Kalsinatör beslemesi üzerindeki basınçlı filtreler, 2 – 3 GJ/t TiO₂ tasarruf sağlarken, kalsinasyonlar sırasında sıcak gazları geri dönüşümü, ~ 0.5 GJ/t TiO₂ tasarruf sağlamaktadır.

Tipik değerler şöyledir:

- Döner vakum vida, sıcak gaz geri dönüşümü olmadan (%38 katı): 12,5 GJ/t
- Basınçlı filtre vida + sıcak gaz geri dönüşümü (%45 katı): 7 – 8 GJ/t
- Bunların arasında bir kombinasyona sahip olmak yaygın uygulamadır.

Tüm tuzların kavrulmasıyla birlikte asit geri dönüşümü, nötralizasyona göre toplam değere yaklaşık fazladan 11,5 GJ/t eklemektedir.

Bitim işlemleri, görüşler

Burada, en büyük enerji (buhar) tüketicisi, son akışkan enerjili öğütme (mikronizasyon) olduğundan, değişiklikler daha kolay dikkate alınmaktadır. Kaliteli pigment sınıfları genelde iki öğütme pasosu, bir başka ifadeyle tek öğütmeli sınıfların iki katı enerji kullanımı gerektirmektedir. Her şirketin kendi müşteri tabanına bağlı kendi çift öğütmeli sınıf aralığı bulunacaktır. Bir tesis, mikronizasyon işlemine hiç başvurmamaktadır. Diğer değişiklikler şöyledir:

- Elektrik kullanımı kuru ve yaş öğütme teknikleri (Raymond değirmenleri, kum değirmenleri, boncuklar) ayrıca, kaplamasız sınıfların üretimiyle birlikte değişmektedir. Yaş öğütme, üretilen ~ 1 GJ/t TiO₂ pigmenti ek kullanıma neden olabilmektedir.
- Normalde gaz yalnızca kurutma için kullanılmaktadır. Farklılıklar, teknoloji ile açıklanabilmektedir (püskürtmeli kurutucuda yalnızca gaz kullanılırken, bantlı kurutucuda farklı gaz - buhar kombinasyonları kullanılmaktadır).
- Buhar, öğütme ve kurutma için kullanılmaktadır. Öğütmenin kullanım değeri, sınıflara bağlı olarak, 5 - 10 GJ/t arasında değişmektedir ve ortalama yaklaşık 7 GJ/t'dir. Çift mikronizasyon, ~ 5 GJ/t TiO₂ pigment'e kadar ek kullanıma neden olabilmektedir.

Atık işlemi, görüşler

Nötralizasyon, asit geri dönüşümüne göre büyük ölçüde daha az primer enerji gerektirmektedir. Bunun nedeni, geri dönüşümde, genellikle asidin gereken kuvvete getirilmesi için, güçlü asidin yeniden yoğunlaştırılması ve filtre tuzlarının kavrulmasının gerekli olmasıdır. Avrupa’da, birçok farklı permütasyon uygulanmakta bu durum, aşağıda ayrıntılı olarak belirtildiği üzere, genel enerji kullanımına katkının büyük ölçüde tesisten tesise değiştiğini (bakınız yukarıda 3.3.3.2.1 no’lu madde) göstermektedir:

- Bir tesis, geri dönüşüm ve nötralizasyon gerçekleştirmekte ve tuzların bir bölümü kavurma için ihraç edilmektedir.
- Bir başka tesis, kendi güçlü asidini, yeniden yoğunlaştırma için bir başka tesise ihraç etmekte ve müteakiben, yeniden yoğunlaştırılmış asidi eşdeğer miktarda tekrar ithal etmektedir,
- Bir başka tesis, kendi filtre tuzlarının geri dönüşümünü sağlamak ve nötralize etmektedir.
- Bazı tesisler yalnızca nötralizasyon gerçekleştirmektedir.
- Bir tesis, kendi filtre tuzlarını, kavurma için bir başka tesise ihraç etmekte ve eşdeğer miktarda asidi tekrar ithal etmektedir,
- Üç tesis, asidin geri dönüşümünü sağlamak ve tuzları kavurmaktadır. Tüm tuzların kavrulması için gereken enerji kullanımı, ~ 5 GJ/t TiO_2 ek kullanıma neden olmaktadır.

Tablo 3.40’ta görüldüğü üzere, genel anlamda, nötralizasyonda, tesis enerjisinin 2 – 3 GJ/t’si kullanılırken, asit geri dönüşümü (tüm tuzların kavrulmasıyla birlikte) yaklaşık 14 GJ/t ek kullanıma neden olmakta ve fark, üretilen yaklaşık 12 GJ/ TiO_2 pigmenti’ne kadar çıkabilmektedir:

Nötralizasyon ortalama enerji kullanımı, GJ/t	2,3
Nötralizasyon maksimum enerji kullanımı, GJ/t	6,5
Nötralizasyon minimum enerji kullanımı, GJ/t	0,2
Asit geri dönüşümü ortalama enerji kullanımı, GJ/t	13,8
Asit geri dönüşümü maksimum enerji kullanımı, GJ/t	18,0
Asit geri dönüşümü minimum enerji kullanımı, GJ/t	10,2

Tablo 3.40 Sülfat prosesi yoluyla TiO_2 üretimi enerji kullanımı

3.3.3.2.2 Su tüketimi

Farklı teknolojik seçenekler kullanıldığından, su tüketimi her bir tesise özgüdür. Mevcut bir tesiste enerji tasarrufu, genelde bir yönetim ve kontrolle ilgili bir konudur. Bu husus özellikle, suyun ücretsiz olarak bulunduğu ve tasarruf edilmesi gereken bir emtia olarak görülmediği geçmiş dönemlerde, eski tesislerde söz konusu olmaktadır. Ana kullanıcılar hakkında bilgi sahibi olmak önemlidir. Modern sülfat tesisleri genellikle, su etkin olmak üzere tasarlanmış ekipmanla donatılmaktadır ve sülfat prosesinde suyun yeniden kullanılabileceği birçok yol bulunmaktadır.

Tesis/proses tipi	Sülfat, ortalama	Sülfat, maksimum	Sülfat, minimum
Tarih	1999	1999	1999
Tesis başına su toplamı, m^3/t	189	770	60
Sanayi toplamı, m^3/t *	77	210	35
Deniz suyu veya nehir suyu, m^3/t	246	720	79
* Sanayi toplamı, burada deniz suyu veya nehir suyu olarak ifade edilen açık devre sistem soğutma suyu dışında, TiO_2 işlemesi ve atık işlemi için tesise alınan sudur.			

Tablo 3.41 Sülfat prosesi yoluyla TiO_2 üretimi su tüketimi

3.3.3.3 Havaya verilen emisyonlar

Gaz emisyonlarına bakıldığında, klorür prosesine aksine, tesis bölümleri genellikle entegre değildir, dolayısıyla belirli emisyonlar, tesisin belirli bölümlerine daha kolay atfedilebilmektedir.

3.3.3.3.1 Hammadde ithalatı ve hazırlama

Burada başlıca sorun, tozudur. Bazı tesisler, hammadde kurutucularından kaynaklanan emisyonlarını izlemektedir; genelde bu emisyonlar önemli olarak kabul edilmemektedir. Toz ve NO_x emisyonları, Tablo 3.42’de verilmektedir.

Yayılan madde	Toz	NO _x
Tipik işlem yöntemi	Torba filtre	
kg/t TiO₂ (ortalama)	0,04	0,03
kg/t TiO ₂ (maks.)	0,08	0,04
kg/t TiO ₂ (min.)	0,0002	0,002
Toplama dönemi	1999	1999
Veri sayısı (ortalama)	11	3
Tipik miktar bazlı değer	Toz	NO_x
mg/Nm³ (ortalama)	39^(*)	23
* Bir tesis hariç bırakırsa, ortalama 18 mg/Nm ³ olur.		

Tablo 3.42 Toz ve NO_x emisyonları – TiO₂ üretimi, sülfat prosesi [20, CEFIC-TDMA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]

3.3.3.3.2 Ayrıştırma

İşlem için ayrıştırma bölümünden kaynaklanan SO₂ ve H₂S emisyonları, Tablo 3.43’te verilmektedir.

İşlem için gaz emisyonları		
Yayılan madde	SO ₂	H ₂ S
Tipik işlem yöntemi	Yıkama	Yıkama
kg/t TiO₂ (ortalama)	0,47	0,003
kg/t TiO ₂ (maks.)	1,91	0,010
kg/t TiO ₂ (min.)	0,00	0,000
Toplama dönemi	1999	1999
Veri sayısı (ortalama)	3	3
Veri sayısı (maks.)	10	4
Veri sayısı (min.)	1	1
Tipik miktar bazlı değer	SO₂	H₂S
mg/Nm³ (ortalama)	87	4

Tablo 3.43 Ayrıştırma bölümü gaz emisyonları – TiO₂ üretimi, sülfat prosesi [20, CEFIC-TDMA, 2004]

Burada başlıca sorun genellikle kükürt dioksit emisyonlarıdır. Hammaddenin kaya ilmeniti olması durumunda, SO₂ emisyonunun olasılıkla sıfır olacağı ve bu durumda, herhangi bir asit sisi ve SO₃’ü gidermek için basit su yıkama kullanılabileceği belirtilmektedir. Hammaddenin cüruf olması durumunda, küçük miktarlarda H₂S yayılmaktadır. Su ve kostik yıkama kullanılabilmektedir.

3.3.3.3.3 İndirgenme

İndirgenme adımı belli miktarda hidrojen yayılmaktadır – bakınız Tablo 3.44.

Yayılan madde	Hidrojen
Tipik işlem yöntemi	Yok
kg/t TiO ₂ (ortalama)	1
kg/t TiO ₂ (maks.)	2
kg/t TiO ₂ (min.)	0
Toplama dönemi	1999
Veriler yalnızca bir tesiste tahmin edilmiştir, miktar bazlı veri bulunmamaktadır.	

Tablo 3.44 İndirgenme adımı hidrojen emisyonları

3.3.3.3.4 Hidroliz, filtrasyon ve yıkama

Bu bölümlerden kaynaklanan herhangi bir atmosferik emisyon yoktur ancak, daha sonra satılabilir eş ürünlere dönüştürmek için sulu demir sülfatın nasıl işlendiğine bağlı olarak bazı atmosferik emisyonlar meydana geldiği için “Sulu demir sülfat ve ilgili ürünler” başlıklı 7.5 no’lu maddeye atıf yapılabilmektedir.

3.3.3.3.5 Kalsinasyon

Tablo 3.45’te görüldüğü üzere, tüm Avrupa Birliği ülkeleri için başlıca sorun, kükürt dioksit. emisyonudur. Çek tesisi kendi sülfürik asit tesisini 1999’un dördüncü çeyreğine kadar işleme sokmamıştır, bu nedenle 1999 yılı ortalaması yüksektir. Çoğu tesis, SO₂’nin SO₃’e katalitik dönüştürümü ve daha sonra, geri dönüşümü sağlanan sülfürik aside absorpsiyonun gerçekleştirildiği patentli ekipmana sahiptir. Bu ünitelerin performansı, katalizörün yaşı, toz kontaminasyonunun derecesi, ünite büyüklüğü ve sayısı gibi birçok faktöre bağlıdır (bakınız LVIC-AAF MET-REF).

Büyük veri aralığı, bazı tesislerde sürekli ölçüm olmasıyla açıklanmaktadır. Bir tesis, kalsinatör gazlarının doğrudan kendi sülfürik asit tesisine beslendiği kendine has düzenlemeye sahiptir. Bir başka tesis, yıkama suları tamamen proseste yeniden kullanıldığı için atıksız doğrudan su yıkama sistemine sahiptir.

Yayılan madde	Asit sisi	Toz	SO ₂	NO ₂
Tipik işlem yöntemi	Elektrostatik sis çöktürücüler		Katalitik yükseltgenme	Yok
kg/t TiO ₂ (ortalama)	0,65	0,24	3,5	0,6
kg/t TiO ₂ (maks.)	1,57	0,65	12,10	1,20
kg/t TiO ₂ (min.)	0,00	0,00	0,01	0,04
Toplama dönemi	1999	1999(*)	1999	1999
Veri sayısı (ortalama)	4	4	70082	2
Veri sayısı (maks.)	4	10	175200	4
Veri sayısı (min.)	4	1	4	1
Tipik miktar bazlı değer	Asit sisi	Toz	SO ₂	NO ₂
mg/Nm ³ (ortalama)	33	23	713	98
(*) Dört tesis – tahmini veriler				

Tablo 3.45 Kalsinasyon gaz emisyonları – TiO₂ üretimi, sülfat prosesi [20, CEFIC-TDMA, 2004]

3.3.3.3.6 Bitim işlemleri

Bitim işlemleri bölümünden kaynaklanan toz emisyonları, Tablo 3.46’da verilmektedir.

Yayılan madde	Öğütme tozu	Mikronizasyon tozu
Tipik işlem yöntemi	Siklon/torba filtre	Torba filtre
kg/t TiO₂ (ortalama)	0,01	0,156
kg/t TiO ₂ (maks.)	0,02	0,370
kg/t TiO ₂ (min.)	0,00	0,002
Toplama dönemi	1999	1999
Veri sayısı (ortalama)	7	18
Veri sayısı (maks.)	12	40
Veri sayısı (min.)	2	2
Tipik miktar bazlı değer	Öğütme tozu	Mikronizasyon tozu
mg/Nm³ (ortalama)	12	27(*)
(*) 2001 verileri dikkate alınırken, esas olarak bir tesisteki iyileştirmeden dolayı, mikronizasyon tozu ile ilgili tipik miktar bazlı değer, 20 mg/Nm ³ tür.		

Tablo 3.46 Bitim işlemleri bölümü toz emisyonları – TiO₂ üretimi, sülfat prosesi [20, CEFIC-TDMA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]

Jet öğütme sırasında ortaya çıkan toz emisyonları, dikkatli kontrole tabidir. Tüm tesisler benzer ekipman kullandığından, verilerdeki değişikliklerin işletim nedenleriyle olduğu kabul edilmektedir.

3.3.3.3.7 Atmosferik emisyonlar azaltım sistemleri - sülfat prosesi

Şekil 3.5’te gösterildiği gibi, filtre tuzları kavurma tesisinden kaynaklanan SO₂’nin, LVIC-AAF MET-REF’te verilen bilgilere göre işleme tabi tutulduğunun kabul edildiği unutulmamalıdır.

3.3.3.4 Suya verilen emisyonlar

3.3.3.4.1 Hidroliz, filtrasyon ve yıkama

Filtrasyon bölümü ürünü olan (primer titanil sülfat hidrolizinden kaynaklanmaktadır) ve TiO₂ Uyumlaştırma Direktifi [21, The Council of the EU, 1992] uyarınca su ortamına verilmesi yasaklanan güçlü asitten dolayı, başlıca sulu emisyonlar, filtrasyon ve yıkama bölümü, özellikle de yıkama bölümüne paylaştırılmaktadır.

Sülfat derişimi ve son tesis atığındaki metal iyonlarının çoğu bölümünün, sulu demir sülfat ve sulu demir sülfatla ilgili çıkarılan ürünlerin miktarına (bakınız 7.5 no’lu madde) ve atık işlemi seviyesine bağlı olduğu unutulmamalıdır. Nötralizasyon veya asit geri dönüşümü kullanılmış olsun veya olmasın emisyon tipinde herhangi bir farklılık yoktur ancak, nötralizasyon ile daha küçük bulaşkan seviyeleri elde edilmesi mümkün olmaktadır. Tablo 3.47’de belirtildiği üzere, bitim işlemleri bölümünden kaynaklanan aşağıda belirtilen askıda katı maddeler ve sodyum sülfatları dışında, suya verilen proses kaynaklı herhangi bir başka önemli emisyon yoktur. Sodyum sülfat, yüzey kaplamasını pigment üzerine çöktirmek için kullanılan kostik ve kostik bazlı maddelerden kaynaklanmaktadır. Sülfat ve metaller, sorun olarak görülen iyonlardır ve bunlar tüm ülkelerde yakından izlenmektedir.

İşlem yöntemi	Asit geri dönüşümü veya nötralizasyon					
Yayılan madde	Sülfat	Demi r	Cd	Hg	Diğer metaller*	Askıda katı maddeler
Toplama dönemi	1999	1999	1999	1999	1999	1999
kg/t TiO₂ (ortalama)	274	18	0,000799	0,000310	3	12
kg/t TiO ₂ (maks.)	730	158	0,003200	0,002200	17	41
kg/t TiO ₂ (min.)	30	0	0,000001	0,000000	0,001	0,09
Veri sayısı (ortalama)	296	335	65	65	155	4579
Veri sayısı (maks.)	1095	1095	365	365	730	35040
Veri sayısı (min.)	12	12	4	4	1	12
Tipik miktar bazlı değer	Sülfat	Demi r	Cd	Hg	Diğer metaller	Askıda katı maddeler
mg/l	5151	259	0,022	0,0089	58	213
* Diğer metaller şunlardır: Manganez (Mn), Vanadyum (V), Titanyum (Ti), Çinko (Zn), Krom (Cr), Kurşun (Pb), Nikel (Ni), Bakır (Cu), Arsenik (As) Not: Arsenik (As) UBA-Almanya tarafından sağlanan rakamlardan alınmaktadır. Alman tesisleri, Kadmiyum (Cd) dışında iyi performans göstermiştir. “Diğer metaller”in maksimum yükü, 0,05 kg Cr/t TiO ₂ pigment yükü ile birlikte 1 kg/t TiO ₂ olmak üzere, tüm diğer maksimum yük değerleri (sülfat, demir, cıva ve askıda katı maddeler) düşük olmuştur.						

Tablo 3.47 Sülfat prosesine dayalı TiO₂ üretimi kaynaklı başlıca sulu emisyonlar [20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001], [85, EIPPCB, 2004-2005]

Aşağıda yayılan belirli iyonlarla ilgili görüşler sunulmaktadır:

Sülfat: Bu, maksimum izin verilebilir emisyon seviyesinin 800 kg/t TiO₂ olduğu TiO₂ Uyumlaştırma Direktifi’nde [21, The Council of the EU, 1992] öngörülen kilit değişkendir. Seviye düştükçe, daha fazla atık işlemi gerçekleştirilmektedir. Yukarıda belirtilen kaplama prosesinden kaynaklanan sodyum sülfat kaynaklı ~100 kg/t referans sülfat derişimi bulunmaktadır.

Sülfat emisyonunun en yüksek olduğu tesislerin, mevcut seviyenin çok daha aşağıya çekilmesine yönelik projelerinin olduğu bilinmektedir. Akdeniz’e deşarj eden tesisler uzun yıllardır, resmi düzenleyici otoritelerin tam işlemi zorunlu tuttuğu özel örnekleri oluşturmuştur. Şu anda aynı durum, Baltık Denizi için geçerlidir. Bu, aralığın alt ucunu oluşturmaktadır. Benzer şekilde, Ren Nehri’ne deşarj eden tesislerin özel limitleri vardır ancak bu durumda, kontrol değişkeni, krom içeriğidir (bakınız aşağıda “diğer metaller” bölümü).

Demir: Orijinal ilmenit cevherinde titanyumdan sonraki en büyük metal olduğundan demir, metallerin arasında özel ilgi konusunu oluşturmuştur (saf ilmenit formülü, FeO·TiO₂’dir).

Cıva ve kadmiyum: Bu metallerle ilgili verilerin sunulması, en ekotoksik metaller olmalarından dolayı bunları kara liste metalleri olarak adlandırılan metaller olmasıdır. Neyse ki, emisyonlar çok düşüktür ve normal analitik yöntemlerin tespit sınırlarına yaklaşmaktadır. Bu metallerin ana kaynağını, titanyumlu cevherden çok sülfürik asidin oluşturması muhtemeldir.

Bunların normal atık işleminden etkilenmediğine inanılmaktadır. Bu değerlere bir perspektif kazandırmak bakımından, üretilen her bir ton TiO₂ için yayılan miktar ortalama bir gramın altındadır.

Diğer Metaller (Mn, V, Ti, Zn, Cr, Pb, Ni, Cu, As): Bu metaller, potansiyel olarak zararlı emisyonların tamamı ile ilgili bir perspektif oluşmasını sağlamak için yer verilmektedir. Genelde, bu iyonların (demir ve sülfat gibi) derişimi cevherin kaynağına ve atık işleminin boyutuna bağlı olmaktadır.

3.3.3.4.2 Bitim işlemleri

Askıda katı maddeler (çözünmez TiO₂), suya verilen tek önemli emisyon olup, yukarıda Tablo 3.47’nin son sütununda gösterilmektedir.

3.3.3.5 Katı atıklar

3.3.3.5.1 Arıtma (clarification) ve kristalleştirme

Nötrale edilen ayrıştırıcı (digester) artığının birim miktarı esas olarak, hammaddenin sülfatlanamaz katışkı içeriğinin bir fonksiyonudur. Bu esas olarak silika içeriğinin bir fonksiyonudur. Nötrale edilen ayrıştırıcı artığıyla ilgili toprağa verilen atıklara ilişkin veriler, Tablo 3.48’de verilmektedir.

Toprağa verilen atıklar	
İşlem yöntemi	Kireçle nötralizasyon
Yayılan madde	Nötrale artık
kg/t TiO ₂ (ortalama)	307
kg/t TiO ₂ (maks.)	420
kg/t TiO ₂ (min.)	180

Tablo 3.48 Ayrıştırıcı artığı kaynaklı toprağa verilen atıklar (sülfat prosesi yoluyla TiO₂ üretimi için) [20, CEFIC-TDMA, 2004]

3.3.3.5.2 Sülfat prosesinden kaynaklanan sulu emisyonlar için azaltım sistemleri

Esas olarak, sülfat prosesi sulu emisyonlarının nötralizasyonundan kaynaklanan toprağa verilen atıklar, Tablo 3.49’da verilmektedir.

Toprağa verilen atıklar					
İşlem		Nötralizasyon kireçtaşı/kireç	Nötralizasyon kireçtaşı	Kavurucu	Nötralizasyon kireçtaşı
Yayılan	Nötrale artık	Kırmızı alçı	Beyaz alçı	Kavrulmuş filtre tuzları	Nötrale filtre tuzları
kg/t TiO ₂ (ortalama)	117	3849	0	196	1327
kg/t TiO ₂ (maks.)		6918	0		
kg/t TiO ₂ (min.)		1113	0		

Tablo 3.49 Sulu emisyonların nötralizasyonundan kaynaklanan toprağa verilen atıklar, sülfat prosesi [20, CEFIC-TDMA, 2004]

Bu karmaşık bir durumdur zira kısa-orta vadede, toprağa verilen atık miktarı, birkaç farklı faktörün bir fonksiyonudur:

- Atık işlemi prosesi
- Eş ürün pazarlama stratejisinin başarısı ve bazı durumlarda
- Düzenli depolama alanı

sözleşmelerine bağlılık Her bir madde

ile ilgili verilere bakıldığında:

Kırmızı alçı: Burada, tonaj aralığı, yukarıda asit kullanımı ile ilgili bölümde belirtildiği üzere, hammadde tipi ve hammaddenin işleme şekli ile bağlantılı birçok faktöre bağlıdır. Bununla beraber, tonaj aralığı aynı zamanda herhangi bir tesisin kırmızı alçıyı eş ürün olarak pazarlamadaki başarısına bağlıdır. Eski taşocaklarının inert malzeme ile doldurulması gereken bazı coğrafi alanlarda, kırmızı alçı için güçlü bir talep söz konusu olabilmekte ve düzenli depolama alanına bertaraf edilen tonaj büyük ölçüde azaltılabilmekte hatta ortadan kaldırılabilir.

Beyaz alçı: Toprağa verilen miktarların sıfır olduğu görülebilmektedir. Bunun nedeni, beyaz alçının tamamının alçı levha üretimi için ticari eş ürün olarak kullanılmasıdır.

Kavrulmuş filtre tuzları: Tek bir tesise ait veriler mevcuttur.

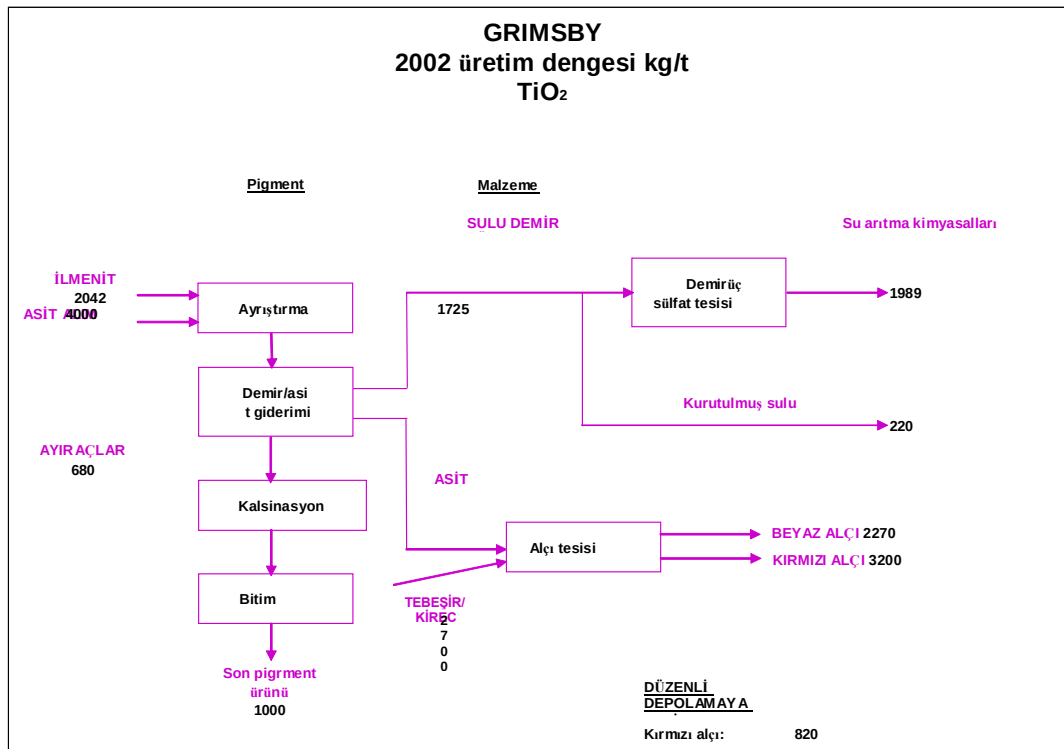
Nötrale filtre tuzları: Tek bir tesise ait veriler mevcuttur.

3.3.3.6 Çevre performansı - Grimsby Works 2002

Bu örnek çalışmanın amacı, ilk performans verilerinin toplandığı 1999 sonrası boşluğun kapatılmasına yardımcı olmaktır.

2002 yılı, yeni Kombine Isı ve Güç (CHP) santrali [86, The Council of the EU, 2004] ve yeni sülfürik asit alım tesisinin tam işletildiği ilk yıl olmuştur. Tesise enerji temini ve tesisin en önemli hammaddesinin kaynağı ile ilgili gerçekleştirilen bu yeniden yapılandırma, tesisten kaynaklanan emisyonların çok büyük ölçüde azaltılması ayrıca, tesiste faaliyetin basitleştirilmesi ve işletme performansının iyileştirilmesi başta olmak üzere temel hedeflerinin tamamına ulaşmıştır.

Şekil 3.6'da, sülfat prosesi yoluna dayalı titanyum dioksit üretim prosesi ana girdi ve çıktıları gösterilerek Grimsby 2002 yılı genel üretim dengesi sunulmaktadır.



Şekil 3.6 Grimsby tesisi 2002 yılı ana hammadde girdileri ve üretim çıktıları [20, CEFIC-TDMA, 2004]

Emisyon envanteri

Tesisin 2001 yılı raporunda, kombine ısı ve güç ve sülfürik asit alım projelerinin sonucu olarak SO_x, NO_x ve partikül emisyonlarında önemli azalmalar öngörülmüştür. Bu projeler, tesisin kazan tesisi ve asit üretim tesislerinin - başlıca emisyon kaynakları - kapatılarak devre dışı bırakılmasını sağlamıştır. Bu iki proje ilk tam işletim yılında söz konusu azalmaları tamamen ortaya koymuştur:

Kükürt oksitler

2002'de tesisin toplam kükürt oksit, SO_x, emisyonu %84 oranında azalmıştır. Bu iyileştirmeler, Grimsby Works'ün 1990'ların başından bu yana SO_x emisyonlarının azaltılmasına yönelik bir dizi girişiminin en yenisidir. Şu anda pigment kalsinasyonu, tesisten yayılan tüm SO_x'in %99'undan fazlasından sorumludur.

Azot oksitler

2002'de tesisin toplam azot oksit (NO_x) emisyonu %89 oranında azalmıştır. Bunun nedeni, kazan tesisinin kapatılması ve alçı tesisindeki orijinal gaz türbinlerinin devre dışı bırakılmasıdır. Burada da şu anda pigment kalsinasyonu, en büyük NO_x emisyonu kaynağıdır – toplam emisyonun %77'si.

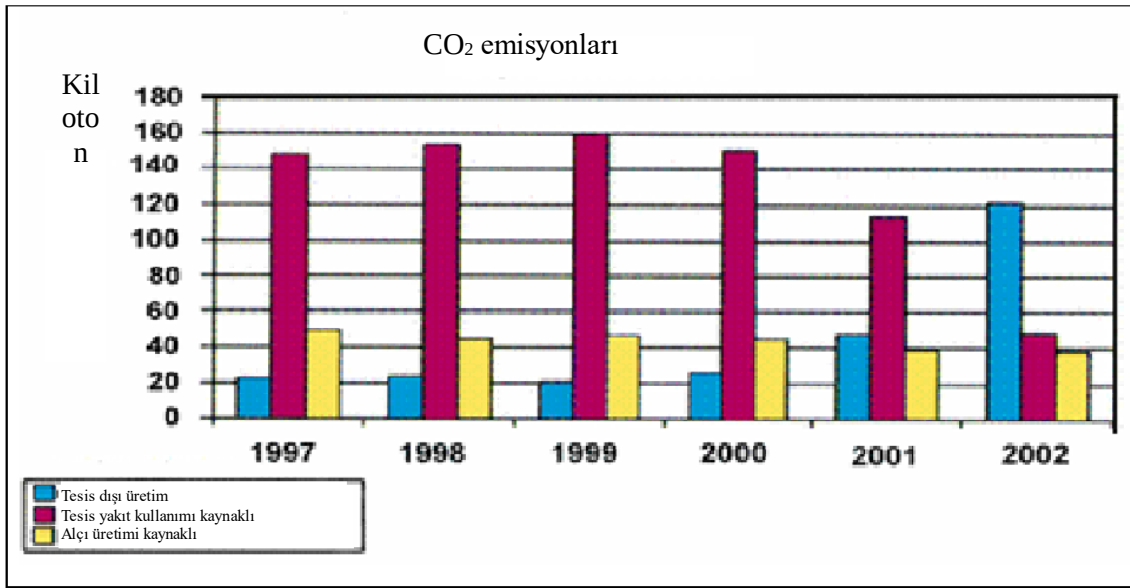
Hidrojen klorür (HCl)

Tesiste iki HCl kaynağını, titanyum tetraklorür seyreltmesi ve TiO_2 çekirdeği hazırlanması (sodyum hidroksit, seyreltik titanyum tetraklorür ile reaksiyona sokularak) oluşturmaktadır. Şu anda bu alanların her ikisi de yeni yıkama sistemlerine sahiptir. 2002’de titanyum tetraklorür seyreltmesi alanında iyileştirilmiş yıkayıcı kule işletmeye sokulmuştur ve tesisin toplam HCl emisyonları 2001’deki 2 ton seviyesinden 2002’de 8 kg’ye inmiştir.

Karbondiyoksit (CO_2)

Tesis karbon dioksit (CO_2) emisyonları - küresel ısınmaya katkıda bulunan ana unsur - 2002’de %44 azalma göstermiştir. Bu CO_2 , yakıt kullanımından ve yan ürün olarak, alçı oluşturmak için asidik su akımlarının nötralizasyonundan kaynaklanmaktadır.

1997-2002 döneminde Grimsby Works’teki TiO_2 üretimiyle ilişkili karbon dioksit emisyonları, Şekil 3.7’de gösterilmektedir.



Şekil 3.7 Grimsby Works TiO_2 üretimi ile ilgili CO_2 emisyonları, sülfat prosesi [20, CEFIC-TDMA, 2004]

Karbonmonoksit (CO)

Karbonmonoksit (CO) emisyonları, %91 oranında azalmıştır. Şu anda tesisteki tek önemli kaynak, beyaz alçı kurutucusudur.

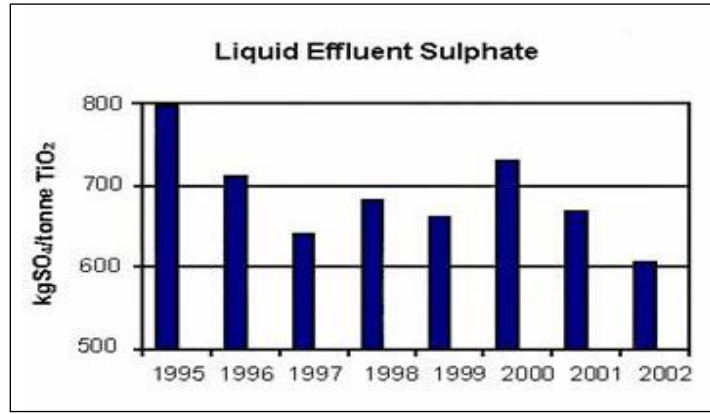
Partiküller (tozlar/damlacıklar)

2001’de, yayılan partikül miktarında %67’lik bir azalma olmuştur. İlmenit öğütülmesi, pigment kurutulması ve pigment öğütülmesi gibi, bu rakama katkıda bulunan birçok emisyon noktası vardır. En büyük kaynağı, tesis kazan tesisindeki yetersiz ağır fuel oil yakılması oluşturmıştır. Kazan tesisinin devre dışı bırakılmasıyla birlikte, partikül emisyonları önemli ölçüde azalmıştır. 2002’de, damlacık emisyonlarının azaltılmasına yönelik birçok proje tamamlanmıştır.

Sıvı atık emisyonları

Bu emisyonlardaki azalma, tesis atık akımlarının artan işlemi (nötralizasyon) ile elde edilmiştir. Tesis 2003 yılında sülfat deşarjını bu rakamda tutmayı hedeflemiş ve asit, katılar ve metaller başta olmak üzere birkaç sıvı atık tipinin derişimleri üzerinde günlük/haftalık limitler belirlemiştir.

1995-2002 döneminde Grimsby Works sıvı atık sülfat derişimi, Şekil 3.8’de gösterilmektedir.

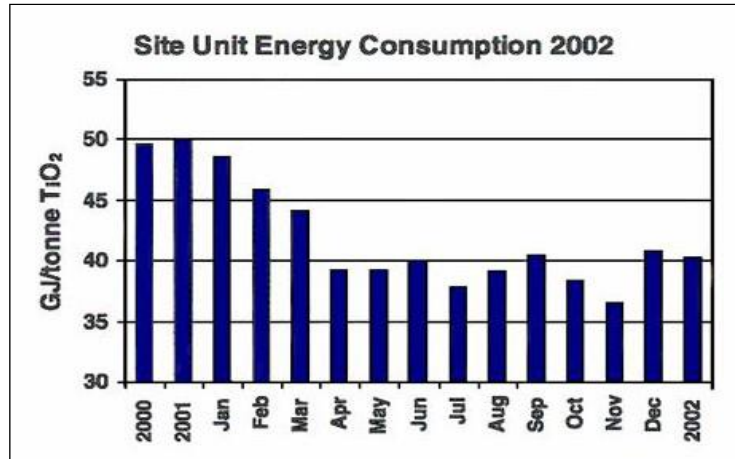


Şekil 3.8 Grimsby Works sülfat yolu ile TiO₂ üretimi sıvı atık sülfat yükü [20, CEFIC-TDMA, 2004]

Yenilenebilir olmayan kaynaklar

Bu alan, büyük dikkat odağı olmaya devam etmektedir. 2002’de, CHP tesisinin faaliyette olmasından dolayı, azalan birim enerji tüketimi konusunda tesis çok büyük yararlar sağlamıştır. Ayrıca tesis, yeni tesis kurulumu için yeni bir su tüketim referansı belirlemiştir.

Tesis, birim enerji tüketiminde %18,7’lik (2000 referans oranının üzerinde) bir azalma elde etmiştir. Bu durum tesisi, 2005 sonu itibariyle birim enerji tüketimindeki %25 azaltma hedefini karşılama konusunda çok güçlü bir konuma oturtmaktadır. 2000-2002 döneminde, Grimsby Works TiO₂ üretimi birim enerji tüketimi, Şekil 3.9’da gösterilmektedir.



Şekil 3.9 Grimsby Works sülfat yolu ile TiO₂ üretimi birim enerji tüketimi [20, CEFIC-TDMA, 2004]

Su kullanımı

Tesis toplam su tüketimi 6,13 milyon m³/yıl olarak gerçekleşmiştir. Bu, 2001’e göre gerçekleşen çok küçük (%2) toplam artışı göstermektedir. Bununla beraber, birim su kullanımı, %13 oranında düşerek, 115,9 m³/t TiO₂’den 100,4 m³/t TiO₂’ye gerilemiştir.

Artan asit geri dönüşüm seviyesi

2002 yılı asit geri dönüşüm rakamı %8,0 olarak gerçekleşmiş ve hedef yakalanmıştır. 2003 hedefinde, tesise sülfat girdisini kontrol etmek üzere asit/ilmenit tavanı baz alınmıştır.

Grimsby Works’ün 2002 ayrıntılı yıllık emisyonları (kg/t TiO₂ pigmenti cinsinden), Tablo 3.50’de verilmektedir.

	1999 kg/t TiO ₂	2000 kg/t TiO ₂	2001 kg/t TiO ₂	2002 kg/t TiO ₂
Suya deşarjlar				
SO ₄ toplamı	630	689	619	591
H ₂ SO ₄	152	169	149	170
Fe	159	174	143	136
Katılar	41	36	30	59
Ti	6	6	5	6
Mn	7	8	7	7
V	0,23	0,30	0,26	0,20
Zn	0,17	0,25	0,17	0,18
Cr	0,08	0,11	0,11	0,08
Pb (b)	0,009	0,009	0,010	0,009
Cu	0,020	0,022	0,022	0,020
Ni	0,023	0,028	0,011	0,013
As	0,003	0,001	0,001	0,001
Cd	0,0003	0,0004	0,0002	0,0004
Hg (c)	0,00002	0,00001	0,00001	0,00003
Havaya verilen emisyonlar				
SO _x toplamı	37,9	38,1	33,4	0,0
SO _x TiO ₂	7,7			4,7
Partiküller	1,9	2,5	2,2	0,7
NO _x	6,0	5,8	5,2	0,5
HCl	0,0	0,0	0,0	0,0
CO	0,8	0,8	0,6	0,0
CO ₂ (tesis dışı üretim kaynaklı) (d)	306	401	872	1979
CO ₂ (yakıt kaynaklı) (d)	2328	2363	2083	778
CO ₂ (alçı tesisi kaynaklı)	673	699	713	616
Toprağa verilen atıklar				
Alçı	1329	1512	1586	819
Nötralizasyon artığı	303	352	360	348
Çeşitli endüstriyel atıklar	52	155	70	55
Çeşitli tehlikeli atıklar (a)	4	9	9	7
Geri dönüşümü sağlanmış atık	15	41	21	28
Enerji kullanımı				
GJ	41	43	42	40

1GJ=1 x 10⁹ jul veya yaklaşık 278 kWh. Enerji kullanımı, tesisin kWh cinsinden toplam enerji tüketimi (elektrik ve yakıt için), dönüştürüm katsayıları (%34 dönüştürüm verimliliğinde) ile GJ'ye dönüştürülerek hesaplanmıştır.

1992-1997 verileri, 1998 Grimsby tesis raporunda verilmektedir.

(a) Asit tesisi katalizörü, çözücüler, yağlar ve gres dahil özel atıklar.

(b) Atıktaki kurşun derişimi, analitik araç tespit seviyesinin altında bildirilmiştir. 1994'ten bu yana, kütle emisyonlar, her yıl için standart tespit sınırı değeri kullanılarak yeniden hesaplanmıştır. Tespit edilebilir kurşun derişimlerinde herhangi bir değışiklik olmamıştır.

(c) Huntsman Tioxide yöntemlerine göre daha düşük tespit sınırları olan harici Çevre Ajansı analizlerinden hesaplanan cıva emisyonları.

(d) Mevcut İklim Değişikliği Kimya Sanayileri Birliği Levy raporu ile önerilen yeni katsayılar kullanılarak hesaplanmıştır.

Tablo 3.50 Grimsby Works 2002 ayrıntılı yıllık emisyonları, sülfat prosesi [20, CEFIC-TDMA, 2004]

3.3.4 Mevcut en iyi tekniklerin (MET) belirlenmesinde dikkate alınacak teknikler– sülfat prosesi

Bu bölümde, doküman kapsamında bulunan sanayilerde yüksek bir çevre koruma düzeyi sağlanması için genelde potansiyel taşıdığı kabul edilen teknikler ortaya konulmaktadır. Yönetim sistemleri, prosese entegre teknikler ve boru sonu önlemleri verilmektedir ve en iyi sonuç arayışında bu üçü arasında belli ölçüde örtüşmeler bulunmaktadır.

Önleme, kontrol, en aza indirme ve geri dönüşüm prosedürlerinin yanı sıra malzemelerin yeniden kullanımı ve enerji değerlendirilmektedir.

Teknikler, IPPC hedeflerini yakalamak için tek tek veya kombinasyonlar şeklinde sunulabilmektedir. Direktif'in Ek IV'ünde, MET belirlenirken dikkate alınacak çok sayıda genel mülahaza sayılmaktadır ve bu bölümde verilen tekniklerde, bu mülahazaların biri veya daha fazlası ele alınacaktır. Mümkün olduğunca, her bir tekniğin anahatlarının verilmesi, tekniklerin karşılaştırmasının sağlanması için standart bir yapı ve Direktif'te verilen MET tanımına göre nesnel bir değerlendirme kullanılmaktadır.

Bu bölümün içeriği, tekniklerin kapsayıcı bir listesini oluşturmamaktadır ve MET çerçevesinde eşit derecede mevcut olabilecek veya geliştirilebilecek başka teknikler bulunabilmektedir. Genellikle, Tablo 3.51'da belirtildiği üzere her bir tekniğin anahatlarını vermek için standart bir yapı kullanılmaktadır.

Dikkate alınan bilgi türü	Dahil edilen bilgi türü
Tanım	Tekniğin teknik tanımı
Elde edilen çevresel yararlar	Elde edilen emisyon değerleri ve verimlilik performansı dahil teknik (proses veya azaltım) ile ele alınacak ana çevresel etki(ler). Tekniğin diğer tekniklere göre çevresel yararları
Çapraz ortam etkileri	Tekniğin uygulanmasının yol açtığı herhangi bir yan etki ve dezavantaj. Tekniğin diğer tekniklere göre çevresel sorunları ile ilgili bilgiler
İşletim verileri	Emisyonlar/atıklar ve tüketim (hammadde, su ve enerji) ile ilgili performans verileri Güvenlik boyutları, tekniğin işletimsel kısıtları, çıktı kalitesi, vb. dahil tekniğin işletilmesi, bakımı ve kontrolü ile ilgili diğer yararlı bilgiler
Uygulanabilirlik	Tekniğin uygulanması ve iyileştirilmesindeki faktörlerin (örneğin, alan kullanılabilirliği, prosese özgü olma durumu) dikkate alınması
Ekonomik etkenler	Maliyet (yatırım ve işletme) ve herhangi bir olası tasarruf (örneğin, azaltılmış hammadde tüketimi, atık ücretleri) ayrıca, tekniğin kapasitesiyle ilgili bilgiler
Uygulamanın arkasındaki itici güç	Tekniğin uygulanma nedenleri (örneğin, diğer mevzuat, üretim kalitesi iyileştirmesi)
Örnek tesisler	Tekniğin kullanıldığının bildirildiği tesis referansı
Referans literatür	Teknikle ilgili daha ayrıntılı bilgi ile ilgili literatür

Tablo 3.51 Bu bölümde tanımlanan her bir teknikle ilgili bilgi dağılımı

Bu bölümde aynı zamanda, işletmecilerin tasarım, yapım, bakım, işletim ve devre dışı bırakma konularını sistematik olarak ortaya konulabilir bir şekilde ele almak için kullanabilecekleri IPPC tesisleri aracı olan Çevre Yönetim Sistemi (ÇYS) ile ilgili temel bilgilerin sunulduğu 8.9 no'lu maddeye atıf yapılmaktadır.

Genel olarak kimya sanayisi için geçerli olan, Kimya Sektöründeki Ortak Atıksu ve Atık Gaz İşlem/Yönetim Sistemleri MET-REF'te tanımlanan teknikler bu bölümde verilmemektedir (bakınız CWW MET-REF).

3.3.4.1 İthalattan hammadde seçimi

Tanım

İşlemsel katışkıları mümkün olduğunca düşük cevherlerin seçilmesi genel ilkesi uygun olmaktadır. Bir seviyede cüruf veya ilmenit seçimi, yaşam döngüsü değerlendirmesinin (LCA) konusunu oluşturmaktadır (bakınız 3.4.5 no'lu madde) ancak, bu temel seçim bir kez ve yeni bir tesis yatırımı başlamadan önce en uygun şekilde yapılmaktadır zira genellikle uzun vadeli eş ürün pazarlama stratejisini belirlemektedir. Genelde, kapasite nedenleriyle, eş ürün yönetimi veya farklı derişimlerde asit beslemesinin kullanılabilirliği nedeniyle, ilmenitten cürufa geçiş şansı veya tersi çok sınırlıdır. Bununla beraber, ilmenit - cüruf harmanı kullanılması (bakınız 3.3.3.1.1 no'lu madde) veya dar sınırlar içerisinde olmak üzere ürün çözelti birleştirilerek ilmenit ve cürufun ayrı ayrı ayrıştırılması mümkündür.

Elde edilen çevresel yararlar

Katışkı içeriği düşük titanyumlu cevherlerin seçimi, TiO_2 üretiminden çevreye verilen atıkların en aza indirilmesiyle sonuçlanmaktadır. TiO_2 üretim tesisinde, cüruf kullanımı, TiO_2 üretimi kaynaklı atıkların azalmasına yol açmaktadır. Ancak, bazı TiO_2 üreticileri, bu atık akımlarını kullanmanın yollarını bulabilmektedir. Bir bütün olarak çevre üzerindeki etkiyi değerlendirmek için, çapraz ortam etkilerinin dikkate alınması gerekmektedir.

Çapraz ortam etkileri

Tek başına TiO_2 üretim tesisindeki çevresel etki bakımından, titanyum cürufu seçimi, ilmenit seçimine göre daha iyi uzun vadeli strateji olarak durabilmektedir. Bununla beraber, TiO_2 üretimi hammaddelerinin (örneğin, titanyum cürufu) saflığı arttıkça, titanyumlu hammaddelerin zenginleştirilmesi için daha fazla enerjiye ihtiyaç duyulmakta ve tedarikçinin tesisinde daha fazla atık üretilmektedir (bakınız 3.4.5 no'lu maddede verilen yaşam döngüsü değerlendirmesi).

İşletim verileri

Özellikle cüruf ve ilmenit işleme harmanları ile ilgili olarak herhangi bir ayrıntılı veri sunulmamıştır ancak, titanyum cürufunun bedeli, ilmenitin bedelinin çok üstünde olduğundan, örneğin tesisin iyileştirilmesi veya sahada yeni bir TiO_2 tesisi kurulması gibi herhangi bir uzun vadeli stratejik kararı almadan önce, çevre üzerindeki etkinin genel değerlendirmesi dahil olmak üzere prosesin malzeme ve enerji verimliliğinin kapsamlı bir analizinin ve imalat maliyetinin ayrıntılı bir hesabının yapılması gerekmektedir.

Uygulanabilirlik

Hammadde seçimi tüm TiO_2 pigmenti üreticileri (AB-25'te toplam dokuz üretici, 19 saha ve 20 tesis – bakınız Tablo 3.5) için uygulanabilir. Bununla beraber, belli ölçüde (mevcut durumda, doğal rutil çok nadir bulunan bir hammadde olduğu ve klorür prosesine dayalı tesislerin işletmecileri çoğunlukla sentetik rutil kullandığı için) hem sülfat hem klorür prosesi yoluna uygulanabilir olduğunu vurgulamak gerekir.

Ekonomik etkenler

3.4.5 no'lu maddede verilen yaşam döngüsü değerlendirmesi (LCA) dışında herhangi bir ayrıntılı veri sunulmamıştır.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

TiO_2 üretim tesisinde, iyileştirilmiş titanyumlu hammaddelerin yüksek fiyatlarıyla dengelenen azaltılmış enerji kullanımı ve azalmış çevresel etki. Bu karmaşık bir konu olup, LCA ile ortaya konulduğu üzere birçok faktör göz önünde bulundurulmalıdır.

Örnek tesisler

İlmenit veya titanyum cürufu ya da ilmenit - cüruf harmanını kullanan, sülfat prosesi yoluna dayalı 15 Avrupa TiO_2 tesisi (bakınız Tablo 3.5).

Referans literatür

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [25, D.G. Heath, 1996], [26, EIPPCB, 2003], [70, Environment Agency, 1999], [21, The Council of the EU, 1992], [24, Tioxide Group Ltd, 1995], [42, UBA- Germany, 2001], [48, W. Buchner ve ark., 1989], [85, EIPPCB, 2004-2005].

3.3.4.2 Hammadde hazırlama

Tanım

İşleme öncesinde cevherin kuru durumda ve düşük nem içeriğine sahip olması gerekmektedir. Cevherin tesise kuru durumda tesliminin sağlanması, öncül tedarikçileri ve cevheri taşıyan ve sevk eden taraflarla işbirliğini gerektirebilmektedir. Kapalı depo, cevherin yağmurda ıslanmasını önler. Cevher ileri işleme öncesinde öğütülmektedir, bu nedenle, cevherin nemli olması durumunda öğütme bölümünün performansı büyük ölçüde düşerek, TiO_2 üretim prosesini engelleyeceği için cevherin nemli olmaması gerekmektedir. Ayrıca, cevherdeki (ilmenit, titanyum cürufu) aşırı nem içeriği, ısınmaya ve ayrıştırma bölümünde cevherin sülfürik asitle karıştırılması sırasında erken reaksiyona yol açabilmektedir (bakınız 3.3.4.3 no'lu madde). Bu nedenle, taşıma sırasında cevherin nemlenmesi halinde, cevher ileri işleme öncesi kurutulmalıdır. Bu işlem, yanma ürünlerinin ilgili emisyonlarıyla birlikte enerji kullanımını içermektedir. İlmenitin en uygun boyuta öğütülmesi, sülfatlaşma verimliliğini en yüksek seviyeye çıkarmakta, bu nedenle kaynak tasarrufu sağlamaktadır. Cevher hazırlamada, toz emisyonları en iyi, uygun filtre bezi malzemesine sahip yüksek bütünlüklü torba filtreler ve toz emisyonlarını en aza indirecek bir bakım rutini ile kontrol edilmektedir.

Elde edilen çevresel yararlar

Düşük nem içeriğiyle teslim edilen titanyum cevherinin kurutulması (ve öğütülmesi) için daha az enerji gerekmesi, bu nedenle, diğer türlü daha nemli cevherin kurutulması için gereken ek enerji üretiminden kaynaklanacak CO_2 , SO_x ve NO_x emisyonlarının azalması.

Çapraz ortam etkileri

Titanyumlu cevher kuru halde sevk edildiğinde, toz miktarında artış beklenebilmektedir.

İşletim verileri

Cevher (ilmenit, titanyum cürufu), $<0,1$ nem içeriğine kurutulmaktadır [42, UBA-Germany, 2001]. Toz ve NO_x emisyonu seviyeleri, 3.3.3.3.1 no'lu maddede sunulduğu gibidir. Havaya verilen maksimum toz emisyonları 4 kg/t TiO_2 seviyesinde olarak bildirilmek üzere [42, UBA-Germany, 2001], havaya verilen belirli toz emisyonları, 0,0002 - 0,08 kg/t TiO_2 arasındadır [20, CEFIC-TDMA, 2004]. Havaya verilen belirli NO_x emisyonları, 0,002 - 0,04 kg/t TiO_2 arasındadır [20, CEFIC-TDMA, 2004].

Uygulanabilirlik

Bu teknik, sülfat prosesi yolunu kullanan tüm TiO_2 tesisleri için uygulanabilir.

Ekonomik etkenler

Veri sunulmamıştır.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Kurutma kaynaklı emisyonların azaltılması. Öğütme bölümünün performansının iyileşmesi. Ayrıştırma bölümünde kontrollü reaksiyon.

Örnek tesisler

Birleşik Krallık Grimsby titanyum dioksit tesisi.

Tamamı Almanya'da olmak üzere Leverkusen (sülfat prosesi yolu), Nordenham, Uerdingen ve Duisburg titanyum dioksit tesisleri.

Referans literatür

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001], [26, EIPPCB, 2003].

3.3.4.3 Cevherin ayrıştırılması

Tanım

Kesikli ayrıştırma (digestion) prosesinde, öğütülmüş titanyumlu malzeme normalde %80-95 sülfürik asitle reaksiyona girmektedir. Bununla beraber, %70'ten %80 - 96'ya kadar değişen derişimlerle farklı sülfürik asit akımları kullanılmaktadır. Eklenen asidin derişimi %92 ile %96 arasında değişmektedir [20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001].

3. Bölüm

Gerekli sıcaklık elde edildikten sonra, ulaşılacak en yüksek verime ulaşmak için, kullanılan hammaddeye bağlı olarak kek 1 - 12 saat olgunlaşmak zorundadır. Titanyumlu cevherin ayrıştırılması sırasında, atık gazlar oluşmaktadır. Bu atık gazlar, SO₂ ve H₂S içermektedir. Kesikli sistem, atık gazların atmosfere verilmeden önce işleme tabi tutulduğu, yüksek verimlilikli bir yıkama sistemine bağlıdır. Cevherin sülfürik asitte ayrıştırılmasıyla elde edilen kek daha sonra, erken analizi önlemek için 85 °C'nin altındaki bir sıcaklıkta soğuk su veya seyreltik asitte çözülür. Elde edilen çözeltideki TiO₂ derişimi %8 -12 (ilmenit ayrıştırılması) ve %13 - 18 (titanyum cevheri ayrıştırılması) arasındadır.

Sanayide, her yeni cevher alımı için birçok birbirine bağımlı işleme değişkeninin (örneğin, konsantre, geri dönüşümü sağlanmış ve taze sülfürik asit arasındaki dengelerle bağlantılı cevher inceliği, asit derişimi ve üretim döngüsü (batch time)) belirlenmek zorunda olduğu maksimum verimlilik için kesikli prosesin optimize edilmesinde önemli bir uzmanlık bulunduğu unutulmamalıdır. Kullanılan geri dönüşümü sağlanmış sülfürik asidin oranının en yüksek seviyeye çıkarılması genellikle doğru ilkedir. Geri dönüşümü sağlanmış asidin fazla seyreltik olması halinde, ayrıştırmanın kimyasal verimliliği kaybolmaktadır. Ayrıştırma hemen hemen benzersiz bir prosestir ve işletmecilerin, maksimum kimyasal reaksiyon verimliliğini sağlamak için herhangi bir belirli cevher veya cevher harmanına ilişkin tüm koşulları kararlı halde tutması gerekmektedir. Ayrıca, kolay çözünürlükte bir kek dokusu elde edilmesi gereklidir. Yüksek verimlilikli ayrıştırma hemen hemen benzersiz bir prosestir zira katı hale geçen konsantre şlamın ısıtılmasını (bir ekzotermik reaksiyon başlatmak için) içermektedir. Katı halde, titanyum atomlarının çözünür bir matrise dönüştürümünün son hayati aşamaları gerçekleşmektedir. Uzun yıllara dayalı işletimde cevherin kesikli ayrıştırılması konusunda deneyim becerisi geliştirilmiştir. Başarısız ayrıştırıcı partileri, tesisin bertaraf ve atık işleme sistemlerine çok büyük bir yük bindirmektedir.

Elde edilen çevresel yararlar

Kesikli ilmenit (veya titanyum cürufu) ayrıştırma prosesi, çözeltide titanil sülfat (TiOSO₄) ve daha sonra TiO₂'ye, prosesin genel yüksek verimliliğini belirleyen ve TiO₂ üretiminin çevre üzerindeki etkisinin azaltılmasına katkıda bulunan cevher yüksek titanyum içeriği verimi elde edilmesi için kilit önemdedir. Ayrıca, seyreltik sülfürik asit, proste yeniden yoğunlaştırılarak ayrıştırma bölümüne geri verilebilmekte, bunun sonucunda, yoğunlaştırılmış sülfürik asit (%92 -96 H₂SO₄, ilmenitin ayrıştırılması için kullanılmaktadır) veya dumanlı sülfürik asit (%104 - 106 H₂SO₄, titanyum cevherinin ayrıştırılması için kullanılmaktadır) kullanımı azaltılmaktadır.

Çapraz ortam etkileri

Bilgi sunulmamıştır.

İşletim verileri

Ayrıştırma atık gazı işleme hakkında bilgi edinmek için bakınız 3.3.4.10.1 no'lu madde. Nötralize edilen ayrıştırıcı artığıyla ilgili toprağa verilen atıklara ilişkin veriler, Tablo 3.48'de verilmektedir (toprağa verilen atıklar, ortalama değer 307 kg/t TiO₂ olmak üzere 180 – 420 kg/t TiO₂ aralığında bildirilmektedir). 1999-2002 yılları arasında Grimsby Works'te nötralize ayrıştırıcı artığı ile ilgili toprağa verilen atıklara ilişkin veriler, Tablo 3.50'de verilmektedir. Ayrıştırıcı artıklarının özgül miktarları ise üretilen 340 - 670 kg/t TiO₂ aralığında bildirilmektedir.

Kesikli ayrıştırma ile sürekli ayrıştırma (yalnızca hammadde olarak ilmenit kullanıldığında uygulanabilir) arasında önemli çevresel farklılıklar yokmuş gibi görünse de sürekli ayrıştırma denenmiştir ancak bu prosesin, kesikli proses ile ulaşılan kimyasal verimliliği sağlaması mümkün görünmemektedir, bu nedenle kesikli ayrıştırma sistemi, sülfat prosesinde uygulanan ana teknik olarak kabul edilmektedir (ayrıca bakınız 9.3.2.1) no'lu madde.

Uygulanabilirlik

Sülfat prosesi yolunu kullanan tüm TiO₂ tesisleri için uygulanabilir.

Ekonomik etkenler

Veri sunulmamıştır.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Sülfat prosesinin yüksek genel verimliliği.

Örnek tesisler

Birleşik Krallık Grimsby titanyum dioksit tesisi.

Tamamı Almanya'da olmak üzere Leverkusen (sülfat prosesi yolu), Nordenham, Uerdingen ve Duisburg titanyum dioksit tesisleri..

Referans literatür

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001], [26, EIPPCB, 2003], [85, EIPPCB, 2004-2005].

3.3.4.4 İndirgenmeTanım

Primer cevher olarak ilmenit (veya ilmenit - cüruf harmanı) kullanıldığında, ayrıştırıcı çözeltisi, demir iyonlarını (Fe^{3+}) demiriki iyonlarına (Fe^{2+}) dönüştürmek için hurda demir talaşı veya Ti^{3+} çözeltisi ile temas ettirilmektedir. Aksi takdirde demir, tüm müteakip işleme aşamaları boyunca TiO_2 'de kalacaktır. Özellikle hidroliz sırasında Fe^{3+} iyonlarının çöktürülmesini engellemek için uygulanan bu teknik, filtrasyon ve yıkama aşamalarında bu bileşenin küçük bir fazla miktarının korunması için indirgenme seviyesinin belirlenmesini (Ti^{3+} olarak) içermektedir. Genelde indirgenme bölümünde, çözelti ile demir arasında etkin temas ve herhangi bir demir dışı maddenin kolay giderimini sağlayan özel bir sistem kullanılmaktadır. Atık demir ürünleri kullanılarak, bariz çevresel avantajlar sunabilmektedir. 3.3.2.3, no'lu maddede belirtildiği üzere, yalnızca uygun ve temiz hurda demir kullanılabilir. Hurda, bulaşkanlar içermemelidir.

Elde edilen çevresel yararlar

Daha sonra kristalleştirilen ve demir sülfat heptahidrat formunda (atıksu arıtmada kullanılan sulu demir sülfat veya pigment olarak kullanılan demir oksit – bakınız 7.5 no'lu madde) geri kazanılan atık hurda demir kullanımı.

Çapraz ortam etkileri

Proseste, patlama tehlikesini önlemek için uygun şekilde ele alınması gereken küçük miktarlarda gaz hidrojen ortaya çıkmaktadır.

İşletim verileri

Bildirilen hidrojen emisyonları, üretilen 0 - 2 kg/t TiO_2 arasındadır. Hurda demir kullanımı, 127 - 250 kg/t TiO_2 arasındadır.

İlgili miktarlar, tehlikeyi tesis alanı sınırları içerisine sınırlandırırsa dahi (hidrojen anında havada yayılmaktadır, bu nedenle patlama tehlikesi son derece düşüktür) ekipman, tutuşabilir ortamda çalışacak şekilde tasarlanmalıdır ve binanın uygun havalandırmasının sağlanması gereklidir.

Uygulanabilirlik

Sülfat prosesi yoluna dayalı, ilmenit kullanan tüm tesisler ayrıca, ilmenit - cüruf harmanı kullanan, aynı zamanda hurda demir dozajı da kullanan, tesisler için uygulanabilir.

Bir tesisin, cüruf ayrıştırması çözeltilisini, ilmenit ayrıştırmasının indirgenmemiş çözeltisiyle harmanladığı, dolayısıyla herhangi bir hurda demir kullanmadığı belirtilmektedir.

Ekonomik etkenler

Veri sunulmamıştır.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Hammadde olarak ilmenit kullanıldığında sülfat prosesinin performansı.

Örnek tesisler

Birleşik Krallık Grimsby titanyum dioksit tesisi.

Referans literatür

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001], [26, EIPPCB, 2003], [85, EIPPCB, 2004-2005].

3.3.4.5 Arıtma (clarification) ve kristalleştirme

Tanım

Titanil sülfat çözeltisinde demir iyonları (Fe^{3+}), demir iyonlarına (Fe^{2+}) indirgendikten sonra, iki işlemin yapılması gerekmektedir: flokülasyon ve filtrasyon (titanil sülfat çözeltisinin arıtılması) yoluyla çözeltideki askıdaki maddelerin giderilmesi; demir sülfat heptahidratın kristalleştirilmesi ve giderimi.

Kullanılabilir seçenekler genellikle katışkı içeriği ve tipi ile belirlendiğinden, katıların bertaraf yoluna dikkatli bir şekilde bakılmalıdır. Arıtma bölümünde, çözünmez katıların tamamı, flokülasyon ve filtrasyon yoluyla çözeltiden ayrılmaktadır. Katı artık, kireç veya kireçtaşıyla nötralize edilmekte ve çoğu durumda, düzenli depolama alanına verilmektedir zira yan ürün olarak bu artık için çok sınırlı bir pazar vardır. Normal uygulama, topaklanmış olan katıların etkin şekilde ayrılmasını sağlayan bir sisteme sahip olmaktır ve özellikle cevher hammaddeleri için bu sistemin optimize edilmesi gereklidir. Etkin bir işlem için kararlı çözeltinin bir ön koşul olduğu unutulmamalıdır. Ayrıştırıcı atığının susuzlaştırılması için basınçlı filtrelerin kullanımı değerlendirilmektedir.

Çözünmez katıların tamamı giderildikten sonra çözeltide, titanyum cürufu işleminde %5 - 6 FeSO_4 , ilmenit ve cürufu zenginleştirilmiş ilmenit işleminde ise %15 - 20 FeSO_4 içerir. İlmenit ve cürufu zenginleştirilmiş ilmenit işleminde, kristalleştirme bölümünde vakum soğutma ile demir sülfat heptahidrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), bir başka ifadeyle sulu demir sülfat, kristalleştirilir.

Sulu demir sülfatın ayrılması, özellikle demiri gidermenin çevresel olarak en etkin yoldur zira sulu demir sülfatın uluslararası ölçekte kurulmuş, özellikle su arıtma kimyasalları üretimine yönelik pazarı vardır (bakınız 7.5 no'lu madde). İlmenit çözeltileri için, çeşitli kristalleştirme düzenlemeleri mümkündür. Normalde amaç, sulu demir sülfat giderimini en yüksek seviyeye çıkarmaktır. Kesikli ve sürekli santrifüjler (kristalleştiriciler) arasında bildirilen herhangi bir önemli çevresel farklılık yoktur ancak, sürekli santrifüjlerin işletmeye sokulması ve maksimum ayırma verimliliği elde etmek için optimize edilmesi çok güç olmaktadır.

Elde edilen çevresel yararlar

Bu bölümde elde edilen en büyük çevresel yarar, proste demirin, daha sonra atıksu arıtma için kullanılabilecek veya tuz kavurması sonrasında, demir oksit pigmenti olarak kendisine uygulama alanı bulacak demir okside (Fe_2O_3) dönüştürülebilecek sulu demir sülfat (demir sülfat heptahidrat) formunda giderimidir. Sulu demir sülfat üretimi çevre açısından zararsız bir prosestir zira üretilen ve kullanılan her ton, ana TiO_2 tesisi atığının müteakip işlemini gereksiz kılmaktadır.

Çapraz ortam etkileri

Arıtma bölümünden çıkan çözünmez katılar için çok sınırlı bir pazar bulunduğundan, nötralize katılar genelde düzenli depolama alanına verilmektedir. Toprağa verilen atıklar, üretilen 180 - 420 kg/t TiO_2 arasındadır. Bir alt ıkış ünitesinde Fe_2O_3 'e sulu demir sülfat kavrulması durumunda, gaz SO_2 'nin ilave negatif etkisi söz konusudur, bununla beraber, SO_2 gazı, aynı tesiste sülfürik asit üretimi için kullanılabilmektedir.

İşletim verileri

Ayrıntılı veri sunulmamıştır. Bakınız “Sulu demir sülfat ve ilgili ürünler” başlıklı 7.5 no'lu madde. Başlıca AB-15 demir sülfat heptahidrat üreticileri, Tablo 7.17'de verilmektedir. AB-15'in birleşik demir sülfat heptahidrat üretim kapasitesi, 1,1 milyon ton/yıl'ın üzerindedir.

Uygulanabilirlik

Özellikle ilmenit kullanan sülfat prosesi yoluna dayalı tesisler için uygulanabilir.

Ekonomik etkenler

Veri sunulmamıştır.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Sulu demir sülfatın ayrılması (kristalleştirme yoluyla), çözeltideki TiO_2 derişiminin artmasını, böylece sülfat prosesi yolu ile daha yüksek verimlilikte TiO_2 üretimi gerçekleştirilmesini sağlamaktadır. Proses verimliliği arttıkça, çevre üzerindeki etki azalmaktadır. Sulu demir sülfat kullanımı ise, yalnızca TiO_2 üretiminin çevre üzerindeki etkisini doğrudan azaltmamakta aynı zamanda, değerli yan ürünlerin (katma değerli) imalatına olanak tanımaktadır.

Örnek tesisler

Birleşik Krallık Grimsby titanyum dioksit tesisi.

Çek Cumhuriyeti Prerov titanyum dioksit tesisi.

Referans literatür

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001], [26, EIPPCB, 2003], [59, CEFIC- TDMA, 2004], [48, W. Buchner ve ark., 1989], [85, EIPPCB, 2004-2005].

3.3.4.6 Hidroliz (hidrat çöktürmesi)Tanım

Demir sülfat heptahidratın kristalleştirilmesi ve gideriminden sonra, titanil sülfat, arıtılmış çözelti 95 - 110 °C'de buharla ısıtılarak hidrolize edilmektedir. %93-96'ya kadar çıkan oranlarda TiO_2 verimi sağlamak ve müteakip yakma işlemi sonucunda en uygun tane boyu veren bir hidroliz ürünü elde etmek için, hidroliz başlangıcında, titanyum hidrat çöktürülmesini hızlandıran özel çekirdek eklenmektedir.

İki çekirdeklenme sistemi kullanılmaktadır. Birincisinde, çekirdekler, titanyu tetraklorürün kontrollü hidrolizi yoluyla oluşturulmaktadır. İkincisinde, TiO_2 şlamı, NaOH ve HCl ile reaksiyona sokularak tohum üretilmektedir. Bir sistemden diğerine geçiş sorunlu olmaktadır zira her bir sistem, kristal boyu dağılımının kontrolü ile ilgili benzersiz özelliklere sahiptir. Kontrollü hidroliz, son ürün kalitesinin belirlenmesinde kilit değişkenlerden biridir, dolayısıyla örneğin enerji tüketiminin azaltılmasına yönelik olarak tasarlanan değişikliklerin sürece dahil edilmesinde ciddi risk bulunmaktadır. Düşük derişimli hidroliz bu seçeneklerden birini oluşturmaktadır ve kullanılan derişim genellikle özel nihai kalite gereksinimleri ve cevher hammaddesinin kıvamlılığına bağlıdır.

Elde edilen çevresel yararlar

Tesisin genel performansı üzerinde doğrudan etkisi olan %93-96'ya kadar çıkan oranlarda yüksek TiO_2 verimi elde etme olasılığı dışında, bu işlemin çevre üzerinde herhangi bir doğrudan etkisi bildirilmemiştir.

Çapraz ortam etkileri

Bilgi sunulmamıştır.

İşletim verileri

Veri

sunulmamıştır.

Uygulanabilirlik

Sülfat prosesi yolunu kullanan tüm TiO_2 tesisleri için uygulanabilir.

Ekonomik etkenler

Ayrıntılı veri sunulmamıştır.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Prosesin yüksek TiO_2 verimi ve titanyum dioksit kristallerinin (anatas veya rutil) kontrollü boy ve formu. Yalnızca sülfat prosesi, TiO_2 'nin her iki kristal formunu (anatas ve rutil) kolayca oluşturabilmektedir.

Örnek tesisler

Birleşik Krallık Grimsby titanyum dioksit tesisi.

Tamamı Almanya’da olmak üzere Leverkusen (sülfat prosesi yolu), Nordenham, Uerdingen ve Duisburg titanyum dioksit tesisleri..

Referans literatür

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001], [26, EIPPCB, 2003], [48, W. Buchner ve ark., 1989], [85, EIPPCB, 2004-2005].

3.3.4.7 Filtrasyon ve yıkama

Tanım

Hidroliz sonrasında, çözelti %20 - 28 H₂SO₄ ve kullanılan hammaddeye bağlı olarak, farklı miktarlarda çözünmüş sülfat içermektedir. Titanyum oksit hidrat, filtrasyon yoluyla, kullanılmış sülfürik asitten ayrılmaktadır. Kullanılmış arthidrolitik sülfürik asitle ilgili üç kullanım olanağı bulunmaktadır (ayrıca bakınız 3.3.4.11 no’lu madde):

- Kullanılmış asidin yaklaşık %70 - 80 H₂SO₄ olarak derişimi ve titanyum cevherinin ayrıştırılması için yeniden kullanımı
- Kullanılmış asidin kireçle nötralizasyonu - sonuç ürün alçıdır
- Yeniden yoğunlaştırılmış kullanılmış asidin, gübre üretimi için kullanımı

Kullanılmış asidin ayrılmasından sonra, titanyum oksik hidrat, su veya zayıf bir asitle yıkanmaktadır. Yıkama sonrasında, titanyum oksit hidrat hala %5 - 10 H₂SO₄ içermektedir. Gereken pigment kalitelerini elde etmek için, hidrata alkali-metal bileşikleri ve diğer mineralizatörler eklenerek, hidrat daha sonra normalde arka arkaya bir vakum filtre ve pres filtrede filtrelenmekte, bu işlemin sonunda ise %45-50 TiO₂ içeriğine sahip kek, kalsinasyon bölümündeki döner tabanlı fırına verilmektedir.

Filtrelenen seyreltik sülfürik asitler bir depoda toplanarak, bu depodan prosese geri verilebilmekte veya atıksular olarak deşarj edilmektedir (bakınız 3.3.4.11 no’lu madde). Yıkama sırasında filtre kekinden maksimum miktarda seyreltilmemiş güçlü asit ayrılmalıdır. Bu bölüm, yıkama döngüsü sırasında farklı su sınıflarının etkin bir şekilde kullanımı için birçok fırsat sunmaktadır. Sistem, güçlü ve zayıf asidin en keskin biçimde ayrılmasını gerektirmektedir. Neyse ki, denenmiş ve test edilmiş konvansiyonel yaprak filtreler, yıkamanın ilk aşamasında güçlü asidin hemen hemen borsal akışına (plug flow), dolayısıyla bu hedefin yakalanmasına olanak tanımaktadır. Birçok başka filtrasyon sistemi denenmiş ve yetersiz bulunmuştur. Genelde, filtrasyon sistemini belirleyen, ince boy ve ürün geçiş gereklilikleridir.

Elde edilen çevresel yararlar

Filtrasyon ve yıkama bölümünün doğru tasarım ve işletiminin, güçlü ve zayıf sülfürik asidin ayrılması, dolayısıyla, prodesteki asit resirkülasyonu derecesi ve tesiste üretilen ve su ortamına verilen atıksu miktarı üzerinde doğrudan etkisi vardır.

Kullanılmış arthidrolitik sülfürik asit kullanımına yönelik uygulanan seçeneğe bağlı olarak, çevre üzerindeki etki değişmektedir ancak, tüm seçeneklerde, kullanılmış asit yüksek ölçüde kullanılmakta (TiO₂ üretimi, alçı levha üretimi ve gübre üretimi), dolayısıyla çevreye deşarj edilen sülfürik asit miktarının büyük ölçüde azaltılmasını sağlamaktadır.

Çapraz ortam etkileri

Veri sunulmamıştır.

İşletim verileri

Kullanılmış sülfürik asit kullanımı hakkında bilgi almak için 3.3.4.11 no’lu maddeye bakınız.

Uygulanabilirlik

Sülfat prosesi yolunu kullanan tüm TiO₂ tesisleri için uygulanabilir.

Ekonomik etkenler

Ayrıntılı veri sunulmamıştır (bakınız 3.3.4.11 no'lu madde).

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Kullanılmış arthidrolitik sülfürik asidin yüksek dereceli ayrılması (ve daha sonra kullanımı).

Örnek tesisler

İlmenit veya titanyum cürufu ya da ilmenit - cüruf harmanını kullanan, sülfat proses yoluna dayalı 15 Avrupa TiO₂ tesisi (bakınız Tablo 3.5).

Referans literatür

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001], [26, EIPPCB, 2003], [48, W. Buchner ve ark., 1989], [85, EIPPCB, 2004-2005].

3.3.4.8 KalsinasyonTanım

Filtrasyon ve yıkama sonrasında, hidrat döner tabanlı fırında (kalsinatör) kalsinasyona tabi tutulmaktadır. Kalsinasyon bölümünde, kurutma prosesi için gereken 7-20 saatlik tam tutma süresinin yaklaşık 2/3'ü gerekmektedir. Döner tabanlı fırında yaklaşık 500 °C sıcaklıkta, SO₃ gazı (kekte kalan H₂SO₄'den kaynaklanan) ayrılarak, kısmen SO₂ ve O₂ olarak ayrıştırılmaktadır. Ürün, maksimum 800 - 1100 °C sıcaklıklara ulaşmaktadır. Fırının yağ veya doğal gaz yakıtlı olmasına bağlı olarak, kalsinasyon bölümü kaynaklı yanma kaynaklı temel gaz emisyonları SO₂, NO₂ ve tozdur. Atık gaz yıkayıcı kule veya katalitik yükseltgenme sisteminde işleme tabi tutulmak veya enerji tasarrufu için fırına geri verilmek üzere aktarılmadan önce, gaz çıkış sisteminde H₂SO₄ yoğunlaşmasını önlemek için egzoz gazının sıcaklığı 300 °C'nin üzerinde tutulmalıdır. Tesiste teknik olarak mümkün olması halinde, maksimum sıcak gaz geri dönüşümü kullanılmaktadır. Kaliteden ödün vermeden enerji kullanımını en aza indiren sistemler önerilmektedir. Besleme üzeri basınçlı filtreler (kekin TiO₂ içeriğini artırmak için) ve fırınlardaki sıcak gaz geri dönüşümü (enerji tasarrufu için) bu sistemler arasındadır. Atık gazı ünitesi hakkında bilgi edinmek için bakınız 3.3.4.10.2 no'lu madde.

Kalsinasyonun, yalnızca sülfat prosesi yolu ünite işlemi özelliği olduğu ve klorür prosesinde (bu proste benzer işlevler yükseltgenme bölümünde gerçekleştirilmektedir) kalsinasyon bölümünün bulunmadığı unutulmamalıdır.

Elde edilen çevresel yararlar

Tesiste enerji tasarrufu için kullanılan sıcak gaz geri dönüşümü, kalsinasyon bölümüne atfedilebilir tek çevresel yarardır. Bununla beraber, bu bölüm, tamamen atık gaz işlemi ünitesine entegredir.

Çapraz ortam etkileri

Veri sunulmamıştır.

İşletim verileri

Bakınız 3.3.3.3.5 ve 3.3.3.6 no'lu madde.

Uygulanabilirlik

Sülfat prosesi yolunu kullanan tüm TiO₂ tesisleri için uygulanabilir.

Ekonomik etkenler

Kalsinasyon bölümünün ekonomik etkenleri hakkında veri sunulmamıştır. Atık gazı işlemi ile ilgili ekonomik etkenler hakkında bilgi edinmek için bakınız 3.3.4.10.2 no'lu madde.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Titanyum dioksit pigmentlerinin (anatas veya rutil) kalitesi.

Örnek tesisler

İlmenit veya titanyum cürufu ya da ilmenit - cüruf harmanını kullanan, sülfat proses yoluna dayalı 15 Avrupa TiO₂ tesisi (bakınız Tablo 3.5).

Referans literatür

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001], [26, EIPPCB, 2003], [48, W. Buchner ve ark., 1989], [85, EIPPCB, 2004-2005].

3.3.4.9 Bitim işlemleri

Tanım

Prensipte, bitim işlemleri, hem sülfat hem klorür prosesi yolunda aynıdır. Kalsinasyon bölümünde elde edilen TiO₂ cürufu (clinker), hava ile soğutulmakta ve daha sonra öğütülmektedir. İnce partiküllü TiO₂ tozu içeren atık gaz, bez filtrelerde filtrelenerek atmosfere verilmektedir. İzleme işlemi (bitim işlemleri) olarak, katkı maddeleri ve su eklenmekte, bunun sonucunda, suya verilen bazı sülfat ve askıda katı madde emisyonları ortaya çıkmaktadır.

Bitim işlemleri bölümünde, işletim tekniği, tesisi hem hava hem suya TiO₂ sızıntısını en aza indirecek şekilde muhafaza etmektir. TiO₂ pigmentinin doğal özelliklerinden dolayı, bu alanın kolayca beyaz parlak malzeme ile kaplanabileceği bilinmektedir. Bu bağlamda, tesisin bunun gerçekleşmesini önleyecek şekilde yönetilmesi beklenmektedir. Dökülme kontrolü ve toz emisyonlarının en aza indirilmesi son derece önemlidir. Bu, hem enerji hem su kullanımında kilit alanı oluşturduğundan, uygun disiplin ve kullanım hedefleri sürdürülmelidir. Ardıl uygulamalarda maksimum pigment kullanımı verimliliğini sağlamak için, buharla öğütme elzemdir. Sıvı atıkta tozun ve TiO₂ partiküllü emisyonlarının en aza indirilmesi gerekli bir hedeftir ancak bununla ilgili ekipmanın tümü benzer ekipman olduğundan, burada önemli olan yönetim ve bakım düzenleridir.

Ardıl TiO₂ pigmenti kullanımlarının etkinliğini ve hizmet ömrünü en yüksek seviyeye çıkarmak için kaplama gereklidir. Bazı durumlarda, kurutma öncesi basınçlı filtrelerin kullanımı değerlendirilebilmektedir ancak, modern tesisler genellikle, mikronizasyon için mükemmel dokulu besleme verdiği için tercihlerini püskürtmeli kurutuculardan yana kullanmıştır. Basınçlı filtrelerden sonra, akışkan yataklı kurutucular gelebilmektedir. Ambalaj malzemelerinin kullanımının en aza indirilmesinde dökme veya yarı dökme ambalajın en iyi seçenek olduğunu belirtmekte yarar vardır. Bununla beraber, prensipte, yalnızca büyük şirket müşterilerinin bu konteynerleri taşıyacak tesisleri vardır.

Elde edilen çevresel yararlar

Kuru malzeme taşınan bütün büyük bitim işlemleri, TiO₂ tozu prosese geri verilmek üzere, toz giderme işlemine tabi tutulmaktadır.

Çapraz ortam etkileri

Veri sunulmamıştır.

İşletim verileri

Havaya verilen belirli toz emisyonları, 0,002 - 0,390 kg/t TiO₂ arasındadır. Almanya'da toz emisyonları 0,002 - 0,12 kg/t TiO₂ seviyesinde bildirilmektedir. 0,09 - 41 kg/t TiO₂ arasında askıda katı madde içeren atıksular bildirilmektedir. Almanya, atıksulardaki sülfat seviyelerini, 80 - 110 kg/t TiO₂ arasında bildirmektedir.

Uygulanabilirlik

Sülfat veya klorür prosesi yolunu kullanan tüm TiO₂ tesisleri için uygulanabilir.

Ekonomik etkenler

Veri sunulmamıştır.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Son kullanıcıların ihtiyaç duyduğu, muhtelif TiO₂ pigmenti sınıflarının kalitesi.

Örnek tesisler

Klorür prosesi yolunu kullanan beş tesis ve sülfat prosesi yoluna dayalı on beş Avrupa TiO₂ tesisi olmak üzere yirmi Avrupa TiO₂ tesisi (bakınız Tablo 3.5).

Referans literatür

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001], [26, EIPPCB, 2003], [48, W. Buchner ve ark., 1989].

3.3.4.10 Gaz emisyonlar için azaltım sistemleri - sülfat prosesi

Bu bölüm, sülfat proses yolunun iki ana bölümü, bir başka ifadeyle ayrıştırma bölümü (bakınız aşağıda 3.3.4.10.1 no'lu madde) ve kalsinasyon bölümünde (bakınız aşağıda 3.3.4.10.2 no'lu madde) karşılaşılan gaz emisyonları için azaltım sistemlerini kapsamaktadır. Hammadde hazırlama ve bitim işlemleri bölümü toz emisyonları sırasıyla 3.3.4.2 ve 3.3.4.9 no'lu maddede ele alınmaktadır.

3.3.4.10.1 Ayrıştırma bölümü atık gaz işlemiTanım

Bu sistemlerin özel niteliğinden dolayı yönetim, maksimum verimliliğin sürdürülmesi konusuna odaklanmalıdır. Bu sorunlu olabilmektedir zira yıkama sisteminde, çok çeşitli akışlar sevk edilmek durumundadır. Sanayi, gereken çok geniş ret (turn down) aralığında çalışacak şekilde tasarlanmış özel olarak yapılmış yıkayıcı kuleler tesis etmiştir. Modern sistemler, enerji ve su tasarrufu akılda tutularak tasarlanmaktadır. Bazı tesislerde ayrıştırma bölümü atık gaz işlemi sistemi, kalsinasyon bölümü atık gaz işlemi sistemiyle bağlantılı olduğundan aşağıdaki sistemler arasında önemli farklılıklar yokmuş gibi gözükmemektedir (yerel duruma bağlı olarak) - bakınız 3.3.4.10.2 no'lu madde.

Birincisi, atık gazlar, geri dönüşümü sağlanmış atıksu ile yıkanmaktadır (bu sistem yalnızca hammaddenin tek başına ilmenit olması halinde uygulanabilir). Çıkan yıkama suyu uygun bir yolla arıtılmak zorundadır.

İkincisi, atık gazlar söndürülerek, kostik soda çözeltisi ile yıkanmaktadır. Ortaya çıkan çözelti, Na₂SO₄, NaHSO₃, Na₂S içermekte ve asit tesisi beslemesi olarak SO₂ ve S elde etmek üzere sülfürik asitle ayrıştırılmaktadır; ortaya çıkan küçük miktarlarda Na₂SO₄ çözeltisi deşarj edilmektedir. Bu sistem yalnızca tesisteki diğer prosesler için hammadde olarak SO₂ ve S'yi kullanma olanağının bulunması halinde uygulanabilir.

Üçüncüsü, atık gazlar söndürülerek, kostik soda çözeltisi ile yıkanmaktadır. Yıkanan kostik soda çözeltisi, NaHSO₃ yükseltgenmesinden sonra kanalizasyon sistemine deşarj edilmekte, arkasından tesiste bulunan atıksu arıtma tesisine verilmektedir.

Son olarak, atık gazlar söndürülerek, bir elektrostatik çöktürücüye (SO₃ aerosollerini gidermektedir) verilmekte bu işlemi, yeniden kullanılan sülfürik asit elde etmek için sulu H₂O₂ ile yükseltgenme yoluyla SO₂ giderimi ve nihai olarak, aynı tesiste Zn içeren pigmentlerin üretimi için hammadde olarak kullanılan sulu ZnO asıltısında absorpsiyon yoluyla H₂S giderimi izlemektedir. Bu, patentli atıksız bir sistemdir ancak işletilebilirliği, TiO₂ tesisine komşu çinko bazlı bir kimya işletmesi bulunması halinde mümkündür.

Elde edilen çevresel yararlar

Sülfat prosesi SO₂ ve H₂S emisyonları indirgenmesi.

3. Bölüm

Çapraz ortam etkileri

Veri sunulmamıştır. Komşu sülfürik asit tesisiyle muhtemel entegrasyon.

İşletim verileri

Almanya’da havaya verilen maksimum SO₂ emisyonu 0,119 kg/t TiO₂ seviyesinde olarak bildirilmek üzere [42, UBA-Germany, 2001], havaya verilen belirli SO₂ emisyonları, 0,00 (ilmenit) - 1,91 kg/t TiO₂ (titanyum cürufu) arasındadır [20, CEFIC-TDMA, 2004]. Havaya verilen belirli H₂S emisyonları, 0,000 - 0,010 kg/t TiO₂ arasındadır [20, CEFIC- TDMA, 2004].

Gaz emisyonları işlem performansı ve ayrıştırma maliyetleri, aşağıda Tablo 3.52’de verilmektedir.

Ayrıştırma	Cüruf	İlmenit	Ayrıştırma	Cüruf	İlmenit
kg/t					
SO ₂	1	0,2			Grimsby
H ₂ S	0,01	0			Huelva
Maliyet: avro/t					Pori
Sermaye	85	75			Leverkusen
+/- %30					Nordenham
İşlem	10	5			Fredrikstad
					Thann
					Prerov
Not: Cüruf ve ilmenit harmanlarını kullanan tesisler hakkında veri bulunmamaktadır.					

Tablo 3.52 Gaz emisyonları işlem performansı/maliyetleri – ayrıştırma, sülfat prosesi [20, CEFIC-TDMA, 2004]

Uygulanabilirlik

Sülfat prosesi yolunu kullanan tüm TiO₂ tesisleri için uygulanabilir.

Ekonomik etkenler

Tablo 3.52’deki gibidir.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

TiO₂ üretiminin çevre üzerindeki etkisinin en aza indirilmesi.

Örnek tesisler

Birleşik Krallık Grimsby titanyum dioksit tesisi.

Referans literatür

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001], [26, EIPPCB, 2003], [85, EIPPCB, 2004-2005].

3.3.4.10.2 Kalsinasyon bölümü gaz atık işlemi

Tanım

Gaz işlemi için kullanılan aşağıda belirtilen teknikler genellikle artık sanayi genelinde standart olarak kabul edilmektedir:

- Toz, yıkama yoluyla giderilmekte ve tozun geri dönüşümü sağlanmaktadır.
- SO₃, elektrostatik çöktürücüler ile giderilmektedir.
- Gazın SO₂ bileşeni, katalitik olarak SO₃’e yükseltgenmekte ve sülfürik asit oluşturacak şekilde absorbe edilmektedir. Sülfürik asidin ise geri dönüşümü sağlanmaktadır.

Burada, ekonomik etki ile ilgili bir husus söz konusudur. SO₂'nin katalitik yükseltgenmesi için standart ekipman, modül esastır ve fiziksel alan bulunması koşuluyla, takılan ünite sayısı bir taraftan ekonomik etkenler ve kullanılabilir kaynaklarla ilgili bir hususu oluştururken, diğer taraftan, yasal SO₂ konsatrasyonunu elde edecek kadar yeterli olmak durumundadır. Bu bağlamda, işletim prosedürü, katalizörün toz girişine karşı korunarak mümkün olduğunca kontamine olmamış olarak tutulmasını içermektedir. Ayrıca, katalizörün gereken şekilde yenilendiği bir izleme ve bakım programı uygulanmaktadır. Atık gaz işlemi için alternatif sistemleri olan tesisler, bu gaz daima işleme tabi tutulacak şekilde organize olmaktadır.

Başka seçenekler bulunmaktadır ancak bunlar yerel koşullara özgüdür. Örneğin, bir sülfürik asit tesisinde doğrudan SO₂ absorpsiyonu uygulanabilmektedir ancak, bu yalnızca TiO₂ ve sülfürik asit tesisleri arasındaki mesafe çok kısa olduğu zaman mümkün olmaktadır. Bir şirket, SO₂ giderimi için, katalizör sistemine benzer performans özelliklerine sahip olduğu bildirilen su bazlı bir sistem kullanmaktadır. Almanya'da kalsinatör atık gazı işlemi için, emisyonların Alman sınır değeri <0,5 g SO₂/m³'ün altında tutulması amacıyla, sabit yataklı aktif karbon reaktörleri-adsorberlerinin kullanıldığı bir sistem uygulanmaktadır [42, UBA-Germany, 2001].

Elde edilen çevresel yararlar

Sülfat prosesi asit sisi, toz, SO₂ ve NO₂ emisyonlarının azaltılması.

Çapraz ortam etkileri

Veri sunulmamıştır.

İşletim verileri

Gaz emisyonları işlem performansı ve kalsinasyon maliyetleri, Tablo 3.53'te verilmektedir.

Kalsinasyon	Katalizör standart	Katalizör yüksek	Yıkama	Kalsinasyon	Katalizör standart	Katalizör yüksek	Yıkama
Katalizör yükü*				Tesis	Calais Scarline Grimsby Huelva Prerov Pori	Duisburg	Leverkusen Nordenham Fredrikstad
TiO ₂ beslemesi saati başına m ³ /t	30-50	70-90					
kg/t							
SO ₂	8	2	1				
Asit sisi	0,8	0,2	0,2				
Toz	0,4	0,004	0,001				
Maliyet (avro/t)**							
Sermaye +/- %30	70	140	170				
İşlem	5	10	9				
*Katalizör yükü tanımı Katalizör miktarı (V) TiO ₂ beslemesi: t/s (T) TiO ₂ beslemesi saati başına m ³ /t (V/T)							
**Maliyet tanımı Yeni ünite sermayesi (C) Yıllık üretim (P) Sermaye (C/P)							

Tablo 3.53 Gaz emisyonları işlem performansı/maliyetleri – kalsinasyon, sülfat prosesi [20, CEFIC-TDMA, 2004]

Kalsinasyon asit sisi, toz, SO₂ ve NO₂ emisyonu seviyeleri, 3.3.3.3.5 no'lu maddede sunulduğu gibidir. Havaya verilen belirli toz emisyonları, 0,00 - 0,65 kg/t TiO₂ arasındadır [20, CEFIC-TDMA, 2004]. Almanya'da SO₂ emisyonları 1 kg/t TiO₂ seviyesinde olarak bildirilirken [42, UBA-Germany, 2001], ortalama 3,5 kg/t TiO₂ olmak üzere 3,5 kg/t TiO₂ [20, CEFIC-TDMA, 2004], havaya verilen belirli SO₂ emisyonları, 0,01 ile 12,10 kg/t TiO₂ kadar arasındadır (1999'da bir tesisteki yüksek emisyon seviyelerinden dolayı)

Grimsby Works tarafından bildirilen 2002 SO₂ emisyonları ise, 4,7 kg/t TiO₂ seviyesindedir (bakınız Tablo 3.50). Havaya verilen belirli NO₂ emisyonları, 0,04 - 1,20 kg/t TiO₂ arasındadır [20, CEFIC-TDMA, 2004].

Uygulanabilirlik

Sülfat prosesi yolunu kullanan tüm TiO_2 tesisleri için uygulanabilir.

Ekonomik etkenler

Bakınız yukarıda Tablo 3.53.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

TiO_2 üretiminin çevre üzerindeki etkisinin en aza indirilmesi.

Örnek tesisler

Birleşik Krallık Grimsby titanyum dioksit tesisi.

Referans literatür

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [46, CEFIC-TDMA, 2001], [42, UBA-Germany, 2001], [26, EIPPCB, 2003], [85, EIPPCB, 2004-2005].

3.3.4.11 Sülfat prosesinden kaynaklanan sulu emisyonlar için azaltım sistemleri

Sülfat prosesi, kullanılan hammaddeye bağlı olarak, üretilen bir ton TiO_2 başına 2,4 - 3,5 ton konsantre H_2SO_4 gerektirmektedir. Prosesten sülfürik asit, sülfat özellikle demir sülfat formunda (bakınız 3.3.4.5 ve 7.5 no'lu madde) veya kullanılmış arthidrolitik asit formunda serbest sülfürik asit olarak deşarj edilmektedir. Toplam kullanılmış asit miktarı, üretilen bir ton TiO_2 başına yaklaşık 6-9 tondur. Bu nedenle, kullanılmış asit işlemi, sülfat prosesi yolu ile TiO_2 üretiminin çevre üzerindeki etkisiyle ilgili en önemli konulardan birini oluşturmaktadır [21, The Council of the EU, 1992].

Suya verilen sülfat yükünün (SO_4), maksimum izin verilebilir emisyon seviyesinin, üretilen bir ton TiO_2 başına toplam sülfatın 800 kg'si olduğu (serbest sülfürik asit ve metalik sülfatlardaki SO_4 iyonlarına karşılık gelmektedir) TiO_2 Uyumlaştırma Direktifi'nde [21, The Council of the EU, 1992] öngörülen kilit değişken olduğu unutulmamalıdır.

3.3.4.7 no'lu maddede belirtildiği üzere, kullanılmış arthidrolitik sülfürik asidin üç kullanım olanağı bulunmaktadır:

- Kullanılmış asidin yaklaşık %70 - 80 H_2SO_4 olarak derişimi ve titanyum cevherinin ayrıştırılması için yeniden kullanımı
- Kullanılmış asidin kireçle nötralizasyonu - sonuç ürün alçıdır
- Yeniden yoğunlaştırılmış kullanılmış asidin, gübre üretimi için kullanımı

Yukarıda 1. ve 3. seçeneklere rağmen, geri kazanılan sülfürik asidin farklı son kullanımları (TiO_2 üretimi - gübre üretimi) söz konusudur, bu iki seçenekte, sulu emisyonlar için azaltım sistemleri, kullanılmış arthidrolitik sülfürik asit derişimine dayanmaktadır, bu nedenle aşağıda yalnızca iki temel seçenek ele alınmaktadır:

- Asit geri dönüşümü
- Asit nötralizasyonu

Bu seçenekler aynı zamanda sırasıyla Şekil 3.4, Şekil 3.5 ve Şekil 3.6'da gösterilmektedir.

Kullanılmış arthidrolitik asitten sülfatların ayrılması ve bunu izleyen, H_2SO_4 üretimi için sülfatların termal olarak Fe_2O_3 , ve SO_2 'ye ayrıştırılması, 3.3.4.5 ve 7.5 no'lu maddede açıklanmaktadır.

Asit geri dönüşümüne ilişkin işletim tekniği, prensipte, tesisin en azından üretilen güçlü asidin tamamı, yasal gereklilikleri karşılayacak biçimde işleme tabi tutulacak şekilde çalıştırılmasını içermektedir. Üretilen asidin kalitesi ve oranının, TiO_2 tesisi üretiminin sürdürülmesi için uygun olması gerekmektedir. Filtre tuzlarının kavrulması halinde, hem besleme oranları hem sülfürik asit tesisine beslenmesi gereken SO_2 üretimi için benzer kısıtlar geçerli olmaktadır. Ayrıca, elde edilen cürufun (cinder) kalitesinin, ister eş ürün olsun ister bertaraf edilsin cürufun ardıl kullanımı için tatmin edici olması gerekmektedir. Aynı şekilde, tesis ürün geçişi ve eş ürün kalitesi kilit değişkenler olduğundan, benzer hedefleri yakalamak için nötralizasyonun kurulması gerekmektedir.

Eş ürün kalitesi konusu genelde tesisin işletilebilirliği üzerinde çok etkili olmaktadır zira bu kalitenin elde edilmesi ve sürdürülmesi, tesis tasarımı ve işletiminin bu kaliteyi garanti edecek şekilde optimize edilmesini gerektirmektedir. Alçı ile ilgili olarak, özellikle eş ürünün alçı levha imalatında kullanıldığı durumlarda, alçı levhanın etkin üretimini sağlamak üzere alçının özelliklerini (özellikle kristal şekli) optimize etmek için büyük miktarda geliştirme gerekli olmuştur. Bunun genelde ana titanyum dioksit tesisinin işletimi konusunda geri yansımaları olmaktadır. İki tesis üzerindeki bu kısıtların birbiriyle çatıştığı bir durumun ortaya çıkmasının önlenmesi elzemdir.

Bir genelleme olarak düzenli depolama alanına bertaraf arzu edilmeyen bir seçenek olarak kabul edilse de titano-alçının hemen hemen ideal bir düzenli depolama malzemesi olduğu söylenebilir ve bazı zamanlar yerel durumların, taşocakları, vb.nin diğer atık ürün tiplerinin çoğunun sunduğu dezavantajı sunmayan titano-alçı gibi bir inert malzeme ile doğaya kazandırılmasını gerektirmektedir [20, CEFIC-TDMA, 2004].

Hem asit geri dönüşümü hem nötralizasyon, hangi yöntemin seçileceği kararı bunlara bağlı olduğundan, Tablo 3.54'te sayılan faktörler dikkate alınacak şekilde kurulmaları koşuluyla, sıvı atık işlemi için titanyum dioksit sanayisinde kullanımı düşünülecek yöntemlerdir:

İşlem yöntemi	Asit geri dönüşümü	Nötralizasyon
Sermaye maliyeti	Yüksek	Düşük
İşletme giderleri	+%15	+%15
Fazla enerji tüketimi	+13,8 GJ/t TiO_2	+2,3 GJ/t TiO_2
Etkin yerel eş ürün stratejisi geliştirme fırsatı	Yardımcı ancak elzem değil	Elzem
Cevher temini		Eş ürün kalitesini sürdürecektir şekilde kararlı ve kıvamlı
Atık bertarafı	Yerel tesisler yardımcı	Yerel tesisler elzem
Nötralizasyon maddeleri		Maliyetleri düşürmek için yerel temin gerekli

Tablo 3.54 Sıvı atık işlemi için kullanılan yöntemler, sülfat prosesi [20, CEFIC-TDMA, 2004]

Tablo 3.54, işlem seçiminin yerel koşulların (ticari, yasal, sanayi altyapısı, hammadde bulunabilirliği, vb.) güçlü bir şekilde etkili olduğu bir uzun vadeli stratejik seçim olduğunu ortaya koymaktadır.

Çeşitli AB ülkelerinde (örneğin Birleşik Krallık ve İtalya), tarımda kırmızı alçı kullanımının otoritelerce kabul edildiğini eklemek gerekir. Diğer ülkelerde (örneğin, Almanya), bu mümkün değildir. Bu nedenle, AB-25 genelinde uygulanan farklı ulusal mevzuat nedeniyle farklı teknikler geliştirilmektedir [85, EIPPCB, 2004-2005]. Ayrıca bakınız aşağıda 3.3.4.11. no'lu madde.

Atık geri dönüşümü ile atık asit nötralizasyonu arasındaki seçim ve bu yöntemlerden hangisinin uygulanacağı kararı, sekonder hammadde (tebeşir, kireç) bulunabilirliği ve eş ürünlere yönelik pazar koşulları dahil yerel koşullara bağlı olacaktır.

Asit işlemi için kullanılan yöntemlerle ilgili, güçlü ve zayıf atık işlemi maliyetleri ve performansını gösteren veriler, Tablo 3.55'te verilmektedir.

	Güçlü + zayıf asit			
	Asit geri dönüşümü + kavurma	Asit geri dönüşümü + nötralizasyon	Nötralizasyon pH 7'de****	Nötralizasyon pH 9'da
Su emisyonları, kg/t				
SO ₄ olarak toplam sülfat	500 [◇]	400	400	300
Fe	8 [◇]	3	3	0,1
Toprağa verilen atıklar, kg/t				
Cüruf (cinder)	0 – 500*			
Nötralize filtre tuzları		0-1300		
Kırmızı alçı		0 – 1200*	2000 – 6000**	3000 – 7000**
Maliyet: avro/t				
Sermaye ikamesi				
Maliyet +/- %30	1800	1200	700	800
İşlem	150	150***	150***	170***
Tesis	Calais Duisburg Nordenham Leverkusen Uerdingen	Huelva Pori	Grimsby Le Havre	Scarlino Prerov Fredrikstad Thann
* Miktar, eş ürün olarak yerel yeniden kullanım yeteneği ile değişmektedir. ** Üretilen kırmızı alçı miktarı, eş ürün olarak satılan beyaz alçı üretimi ve kırmızı alçının doğaya kazandırma için kullanım yeteneğine bağlı olarak değişmektedir. *** Bu maliyetler büyük ölçüde, düzenli depolama alanına bertaraf edilecek kırmızı alçı miktarı ile üretim sahasından arazi bertarafı alanına taşıma maliyetlerinden etkilenmektedir. **** Son reaktör pH'si ◇ Burada gösterilenden daha düşük demir ve sülfat değerleri elde etmek için, zayıf asidin buharlaştırılmasına çok büyük miktarda enerji dahil edilmek zorundadır ve bir nötralizasyon ünitesinin gerekebilmektedir.				

Tablo 3.55 Güçlü ve zayıf asit atık işleme maliyetleri ve performansı [20, CEFIC-TDMA, 2004]

Avrupa titanyum dioksit sanayisinde kullanılan, aşağıda 3.3.4.11.1 no'lu madde (atık asit geri dönüşümü) ile 3.3.4.11.2 no'lu maddede (atık asit nötralizasyonu) sunulan iki ana teknik, AB-25'teki sülfat prosesi yoluna dayalı on beş TiO₂ tesisinin tamamı için geçerlidir. Bununla beraber, Slovenya Celje titanyum dioksit tesisinde uygulanan kullanılmış asit işleme yöntemini gösteren herhangi bir bilgi mevcut değildir.

3.3.4.11.1 Atık asit geri dönüşümü

Tanım

Yukarıda 3.3.4.11 no'lu maddede yer alan genel tanıma bakınız.

Güçlü atık asit için kullanılabilecek bir yöntem, ayrıştırma adımıyla konsantre atık asidin yeniden kullanımını optimize etmek ve/veya fazla miktarları, eş ürün olarak satmaktır. Zayıf asit için kullanılabilecek bir yöntem ise, asidin proste yeniden kullanımını optimize etmek veya asidi nötralize etmektir.

Bu alanda, tekniklerin farklı tesisler arasında aktarılmasında söz konusu olan risklerle ilgili aşağıdaki noktaya değinmek uygun olmaktadır: TiO₂ pigmentleri, oldukça kalite odaklıdır ve her tesis, kalite gerekliliklerini karşılamak ve farklı teknolojilere sahip diğer tesislerde üretilen pigmentlerin kalitesiyle yarışmak üzere kurulmuş ve geliştirilmiştir. Çoğu çevre boyutundaki her iyileştirme, pigment kalitesi üzerinde etkili olmaktadır (örneğin, konsantre geri dönüşümü sağlanmış atık asit kullanımı, ayrıştırma adımıyla daha yüksek eser element girişi anlamına gelmektedir ve bu, yıkama adımlarının iyileştirilmesiyle dengelenmek zorundadır) ve oldukça büyük bir sermaye yatırımı gerektirmektedir.

Dolayısıyla, çevre boyutu ile ilgili her iyileştirme, yeni tekniğin tedarikçisiyle yakın temas içinde yalnızca tek bir tesise uygun olarak yapılmalıdır zira ilave donatım olmadan başka bir tesise aktarım, herhangi bir başarının garantisi olmamaktadır.

Elde edilen çevresel yararlar

Toplam kullanılmış asit miktarı, üretilen bir ton TiO_2 başına yaklaşık 6-9 tondur. Bu nedenle, asit rejenerasyon, derişim ve geri dönüşümün çevre üzerinde doğrudan olumlu etkisi vardır. Asit, ayrıştırma bölümüne geri verildiğinde, TiO_2 pigmentlerinin üretimi için giren taze sülfürik asit kullanımı da azalmaktadır. Aynı zamanda, büyük miktarlarda atık kırmızı alçı oluşmasına - belli istenmeyen koşullarda - yol açabilen kireçle asit nötralizasyonu işlemi önlenmektedir.

Çapraz ortam etkileri

Kullanılmış sülfürik asit derişimi (yaklaşık %20 ila %70-80) için büyük miktarda enerji gerekmektedir (bakınız yukarıda Tablo 3.54. Kullanılan ilave enerji miktarı arttıkça, üretimden kaynaklanan CO_2 , SO_2 , NO_x ve toz emisyonları artmaktadır.

İşletim verileri

Sulu emisyonlarla ilgili, hem asit geri dönüşüm hem nötralizasyonunu içeren veriler, Tablo 3.47’de verilmektedir. Ayrıca bakınız 3.3.4.5 ve 3.3.4.7 no’lu madde ve yukarıda Tablo 3.54 ve Tablo 3.55.

Bununla beraber, bu teknikle ilgili en karakteristik olanlar, Alman TiO_2 üreticilerinden alınan verilerdir zira bu üreticilerin tamamı atık asit geri dönüşüm yöntemini kullanmaktadır. Almanya’dan elde edilen verilere göre, aşağıda belirtilenler, filtrasyon ve yıkama bölümü proses atıksuyu için, yıllık ortalama seviyede özgül yüklerdir:

• SO_4	30 – 300 kg/t	Ortalama	122 kg/t
• Fe	0,25 – 5 kg/t	Ortalama	2 kg/t
• Cd	0,001 – 3 g/t	Ortalama	0,001023 g/t
• Hg	0,00032 – 1 g/t	Ortalama	0,000339 g/t
• Diğer metaller	0 – 1 kg/t	Ortalama	1 kg/t (maksimum değer)
• Askıda katı maddeler	1 – 5 kg/t	Ortalama	3 kg/t

Özellikle, Alman tesislerinden elde edilen fiili verilere göre, “diğer metaller” grubunda bazı ağır metallerin özgül yükleri aşağıdaki şekilde ayrılabilir: Cr: <50 g/t; Pb: <30 g/t; Cu: <20 g/t; Ni: üretilen <15 g/t TiO_2 pigmenti

Bir Alman tesisinin resmi izlemesi, ağır metallerin özgül yükleri ile ilgili aşağıda verilen 2004 (yılılık ortalama) verilerini göstermektedir: Cr 36 g/t, Pb 3 g/t, Cu <8 g/t, Ni <2 g/t, Cd <0,7 g/t, Hg üretilen <0,07 g/t TiO_2 pigmenti.

Aynı zamanda, bitim işlemleri bölümü proses atıksuyu sülfat yükü miktarı aşağıdaki gibidir:

• SO_4	80 – 110 kg/t	ortalama	95 kg/t.

Uygulanabilirlik

Prensipte, sülfat prosesi yolunu kullanan tüm TiO_2 tesisleri için uygulanabilir (bakınız 3.3.4.11 no’lu maddede verilen açıklamalar).

Prensipte, atık asit geri dönüşümü, atık asit nötralizasyonu seçeneği ile birbirini karşılıklı olarak dışlayan bir seçenektir (bakınız 3.3.4.11.2 no’lu madde).

Ekonomik etkenler

Yukarıda Tablo 3.54 ve Tablo 3.55’teki gibidir.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Çevrenin korunması.

Örnek tesisler

Tamamı Almanya’da olmak üzere Leverkusen (sülfat prosesi yolu), Nordenham, Uerdingen ve Duisburg titanyum dioksit tesisleri..

Referans literatür

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001], [26, EIPPCB, 2003], [48, W. Buchner ve ark., 1989], [21, The Council of the EU, 1992], [85, EIPPCB, 2004-2005].

3.3.4.11.2 Atık asit nötralizasyonu

Tanım

Yukarıda 3.3.4.11 no'lu maddede yer alan genel tanıma bakınız.

Güçlü atık asit için uygulanan bir yöntem, nötralizasyon maddesi olarak kireç ve/veya kireçtaşı kullanmak ve beyaz ve kırmızı alçıyı eş ürün olarak satmak veya kırmızı alçıyı düzenli depolama alanına bertaraf etmektir. Düzenli depolama alanına bertaraf miktarını azaltmak amacıyla, çimento sanayisinde ve kaplama ve peyzaj faaliyetleri için kırmızı alçıya yönelik alternatif yollar kullanılmaktadır. Yalnızca bir tesis, nötralizasyon maddesi olarak amonyak kullanılmaktadır. Çöktürülmüş metal hidroksitler, düzenli depolama için kullanılmakta veya eş ürün olarak satılmaktadır. Amonyum sülfat, eş ürün olarak satılmaktadır. Zayıf asit için uygulanan bir yöntem ise, asidin proseste yeniden kullanımını optimize etmek veya yaygın ve mevcut nötralizasyon maddelerini kullanarak asidi nötralize etmektir.

Elde edilen çevresel yararlar

Toplam kullanılmış asit miktarı, üretilen bir ton TiO_2 başına yaklaşık 6-9 tondur. Bu nedenle, asit nötralizasyonunun çevre üzerinde doğrudan olumlu etkisi vardır.

Aynı zamanda, büyük miktarlarda katı alçı oluşmasına yol açan, asidin kireçle nötralizasyonu, alçının beyaz alçı levha ve kırmızı alçı toprak koşullandırıcı olarak nihai pazarlanabilir ürünler için maksimum kullanımına odaklanan uzun vadeli strateji olarak uygulanması halinde çevre dostu bir seçeneğe dönüşebilmektedir. Kullanılmış asidin amonyakla nötralizasyonu durumunda, son pazarlanabilir ürün, amonyum sülfat gübresi olmaktadır.

Çapraz ortam etkileri

Beyaz ve kırmızı alçı üretimi için büyük miktarlarda nötralizasyon maddeleri (tebeşir, kireç) gerekmektedir. Özellikle, yerel topraklar için koşullandırıcı olarak kullanımı yerel talebi aşması halinde, büyük miktarlarda kırmızı alçının düzenli depolama alanına bertaraf edilmesi gerekebilmektedir.

Ayrıca, beyaz ve kırmızı alçının üretim ve taşınması için belli miktarda enerji gerekmektedir (bakınız Tablo 3.54) ancak yine de asidin derişimi ve geri dönüşüm için gerekenin oldukça altındadır. Amonyum sülfat üretimi için, kullanılmış asidin amonyakla nötralizasyonu durumunda, bu azot-sülfat gübresi için uzun vadeli pazar talebinin kesinleştirilmesine ihtiyaç vardır.

Bir başka çapraz ortam etkisi, atmosfere CO_2 salımıdır ancak bu yalnızca, nötralizasyon için tebeşir kullanıldığında söz konusu olmaktadır.

İşletim verileri

Bakınız Tablo 3.54 ve Tablo 3.55. Ayrıca bakınız 3.3.4.5 ve 3.3.4.7 no'lu madde.

Özellikle, sulu emisyonlarla ilgili ancak, hem asit geri dönüşümü hem nötralizasyonunu içeren veriler, Tablo 3.47'de verilmektedir. Aşağıda, filtrasyon ve yıkama bölümü proses atıksuyu özgül yükleri verilmektedir:

• SO_4	30 – 730 kg/t	Ortalama	274 kg/t
• Fe	0 – 158 kg/t	Ortalama	18 kg/t
• Cd	0,001 – 3,2 g/t	Ortalama	0,799 g/t
• Hg	0,000 – 2,2 g/t	Ortalama	0,31 g/t
• Diğer metaller	0,001 – 17 kg/t	Ortalama	3 kg/t
• Askıda katı maddeler	0,09 – 41 kg/t	Ortalama	12 kg/t

Bu teknikle ilgili daha karakteristik olan, yalnızca asit nötralizasyonunu içeren veriler, 3.3.3.6 no'lu maddede (Çevre performansı – Grimsby Works 2002) verilmektedir. Özellikle, 2002 toplam sülfat seviyesi, üretilen 591 kg/t TiO_2 olarak bildirilmektedir.

Atık asit nötralizasyonu, katı atık üretimiyle ayrılmaz şekilde bağlantılıdır. Bu özellikle, beyaz alçı ve kırmızı alçı formunda toprağa verilen atık miktarlarıyla ilgilidir. Ancak, beyaz alçının alçı levha üretimi için eş ürün olarak kullanımına odaklanan ve daha sonra hayata geçirilen iyi düşünülmüş uzun vadeli bir stratejiyle, toprağa verilen miktarlar sıfırlanmaktadır (bakınız Tablo 3.49).

Tablo 3.49'da görülebileceği üzere, 1999'da düzenli depolama alanına bertaraf edilen kırmızı alçı tonajı, üretilen 1113 – 6918 kg/t TiO_2 arasında değişmiştir. 3.3.3.6 no'lu maddede (Çevre performansı - Grimsby Works 2002) verilen veriler ise, kırmızı alçı kullanımında büyük bir ilerleme kaydetme olanağını göstermektedir. Bu nedenle, kırmızı alçıya güçlü talebin (organik gübrelerle oluşturulan harmanlarla toprak koşullandırıcı, eski taşocakları, düzenli depolama alanları ve kontamine sahaların kaplama ve peyzaj faaliyetlerinde kullanılan inert malzeme, çimento sanayisinde kullanılan eş ürün) olduğu bazı yerlerde, düzenli depolama alanına bertaraf edilen kırmızı alçı tonajı büyük ölçüde azaltılabilmekte hatta ortadan kaldırılabilir. Ayrıca bakınız yukarıda 3.3.4.11. no'lu madde.

Uygulanabilirlik

Prensipte, sülfat prosesi yolunu kullanan tüm TiO_2 tesisleri için uygulanabilir (bakınız 3.3.4.11 no'lu maddede verilen açıklamalar). Prensipte, atık asit nötralizasyonu, atık asit geri dönüşüm seçeneği ile birbirini karşılıklı olarak dışlayan bir seçenektir (bakınız 3.3.4.11.1 no'lu madde).

Ekonomik etkenler

Tablo 3.54 ve Tablo 3.55'te verilen verilere bakınız.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Çevrenin korunması.

Örnek tesisler

Birleşik Krallık Grimsby titanyum dioksit tesisi.

Referans literatür

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001], [26, EIPPCB, 2003], [48, W. Buchner ve ark., 1989], [21, The Council of the EU, 1992], [85, EIPPCB, 2004-2005].

3.3.4.12 Satışa yönelik veya yeniden kullanım için eş ürünler

Tanım

Demir sülfat, demiriki sülfat, demir oksit ve diğer sulu demir sülfatla ilgili ürünler (bakınız 7.5 no'lu madde) ayrıca, beyaz alçı, kırmızı alçı ve yeniden yoğunlaştırılmış sülfürik asit, tamamı sülfat prosesi yolu ile titanyum dioksit imalatının potansiyel eş ürünleri olan ürünlerdir. Bu ürünlerin üretimi esas olarak yerel pazarlara bağlıdır.

Genelde eş ürünlerin maksimum kullanımını sağlamak için yeni bir yer seçilmesi ve geliştirilmesiyle ilgili olan yerel talebi karşılamak için potansiyel atıkların eş ürünlere dönüştürülmesini en yükseğe çıkarma hedefi, Avrupa titanyum dioksit sanayisi genelinde uygulanan uzun süreli bir stratejidir. Hangi geri kazanım sistemi kullanılırsa kullanılsın, aşağıdaki hiyerarşi geçerlidir:

- Kaynakların korunmasıyla birlikte atık üretiminin önlenmesi
- Atık üretiminin azaltılması
- Atığın yeniden kullanımı (tercihen proses içinde, bu mümkün değilse, proses dışında)
- Atık bertarafı

Elde edilen çevresel yararlar

Diğer türlü çevreye deşarj edilecek atıkların en aza indirilmesi (bakınız Tablo 3.49 ve Tablo 3.50’de verilen veriler).

Çapraz ortam etkileri

Sık sık pazarlar üzerinde yerel kısıtlamalar söz konusu olmaktadır ve düşük maliyetli eş ürünlerin uzun mesafelere taşınması beklenen sonucun aksini doğurabilmektedir.

İşletim verileri

Önceki bölümlerde verilenlerin dışında veri sunulmamıştır. Özellikle “Sulu demir sülfat ve ilgili ürünler” başlıklı 7.5 no’lu maddede verilen verilere ve 3.3.3.5.2, 3.3.3.6, 3.3.4.11.2 ve Şekil 3.6’da verilen beyaz alçı ile ilgili bilgilere bakınız.

Uygulanabilirlik

Prensipte, sülfat prosesi yolu ile TiO_2 üretimi gerçekleştiren tüm tesisler için uygulanabilir.

Ekonomik etkenler

Ayrıntılı veri sunulmamıştır.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

TiO_2 Uyumlaştırma Direktifi [21, The Council of the EU, 1992] gerekliliklerinden doğan diğer hususlar arasında, çevre üzerindeki etkinin azaltılması.

Örnek tesisler

Satışa yönelik veya yeniden kullanım için eş ürün imalat stratejisi, çeşitli ölçülerde, sülfat prosesi yoluna dayalı on beş AB-25 titanyum dioksit tesisinin tamamı için karakteristiktir (bakınız Tablo 3.5).

Referans literatür

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001], [26, EIPPCB, 2003], [59, CEFIC- TDMA, 2004].

3.3.4.13 Enerji kullanımı

Tanım

Genellikle, enerji kullanımının en aza indirilmesine yönelik teknikler belirlenirken, tesis tasarımı, işletim ve yönetimi birlikte dikkate alınmaktadır. Özellikle, yeni tesislerde bu aynı zamanda tesisin güç temininin yüksek verimlilikli kombine ısı ve güç (CHP) sistemi ile gerçekleştirilmesini içerecektir [86, The Council of the EU, 2004].

Genel anlamda, asit geri dönüşümünde, nötralizasyona göre 11,5 GJ/t TiO_2 daha fazla enerji kullanılmaktadır. Bununla beraber, atık işleme modu seçilirken göz önünde bulundurulması gereken faktörler matrisinde bu yalnızca bir bileşeni oluşturmaktadır.

Enerji verimliliği ile ilgili dikkate alınacak bir teknik, fırın beslemes için basınçlı filtre kullanımıdır. TiO_2 sanayisinde enerji tasarrufu için kısmen kalsinasyon bölümünde atık gazların geri dönüşümü kullanılmaktadır.. Atık gaz enerjisinden yararlanmak için, yüksek sıcaklıklarda elektrostatik çöktürücü gibi uygun sistemlerin kullanımını gerektiren toz giderimi zorunlu olmaktadır.

Cüruf veya cürif ilmenit karışımlarının kullanımı, çöktürme öncesi çözelti derişimi kullanımını önlemektedir. Ürün kalitesi nedenleriyle, bu genelde saf ilmenit hammaddesi ile uygun olmamaktadır zira hidroliz koşulları, çökeltide eşit topak boyu dağılımını sürdürmek için fazla güçlü olmaktadır. Buhar yoğunlaşması atık ısısı, proste kullanılmaktadır.

Yukarıda belirtildiği gibi, asit geri dönüşümü , tesiste tüketilen toplam enerjiyi yaklaşık %30 oranında artırmaktadır.

Elde edilen çevresel yararlar

Ayrıca, prosesteki enerji verimliliği, TiO_2 üretiminin çevre üzerindeki etkisinin dolaylı bir ölçüsüdür. TiO_2 üretimi için kullanılan enerji azaldıkça, primer yakıtlarda kullanılan enerji azalmakta, sonuç olarak proseste kullanılan enerji üretimiyle ilgili atmosfere daha az CO_2 , SO_x ve NO_x emisyonu gerçekleşmektedir.

Çapraz ortam etkileri

Veri sunulmamıştır.

İşletim verileri

Sülfat prosesi yolu ile işletilen TiO_2 tesislerinde enerji kullanım aralığı (tesis başına toplam enerji tüketimi), üretilen 23,7 – 45,3 GJ/t TiO_2 arasındadır – bakınız Tablo 3.39 [20, CEFIC-TDMA, 2004]. Tüm Alman üretim tesislerinin minimum ve maksimum değerleri ise, üretilen 32,7 – 40,9 GJ/t TiO_2 arasında belirtilmektedir [42, UBA-Germany, 2001].

Ayrıca, enerji kullanımının, ortalama enerji kullanım rakamları arasındaki fark üretilen 13,8 – 2,3 = 11,5 GJ/t TiO_2 olmak üzere, asit geri dönüşümü için 10,2 - 18,0 GJ/t TiO_2 arasında bildirildiği, asit nötralizasyonu için ise bu rakamın 0,2 – 6,5 GJ/t TiO_2 olduğu unutulmamalıdır (bakınız 3.3.3.2.1 no'lu madde).

Uygulanabilirlik

Sülfat prosesi yolu ile TiO_2 üretimi gerçekleştiren tüm tesisler için uygulanabilir.

Ekonomik etkenler

Ayrıntılı veri sunulmamıştır. 3.4.5 no'lu maddede verilen yaşam döngüsü değerlendirmesi (LCA) çalışmasına bakınız.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Çevre üzerindeki etkinin azalması ve TiO_2 üretim maliyetlerini düşmesi.

Örnek tesisler

Birleşik Krallık Grimsby titanyum dioksit tesisi (ve sülfat prosesi yoluna dayalı diğer on dört Avrupa TiO_2 tesisi).

Referans literatür

[20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Germany, 2001], [26, EIPPCB, 2003], [85, EIPPCB, 2004-2005], [86, The Council of the EU, 2004], [25, D.G. Heath, 1996], [24, Tioxide Group Ltd, 1995], [73, G.V. Ellis, 1979].

3.4 Klorür ve sülfat prosesleri karşılaştırması

3.4.1 Giriş

Klorür prosesinin titanyum dioksit imalatı için uygulanabilir bir üretim yöntemi haline gelmesinden bu yana, çevresel bakış açısından ve diğer açılardan karşılaştırmalar yapılmıştır. Baştan bu yana, her iki proses, özellikle sülfat prosesi, köklü değişiklikler ve iyileştirmelerden geçmiştir. Bu değişiklikler, Titanyum Dioksit Uyumlaştırma Direktifi'nin [21, The Council of the EU, 1992] çıkarılmasıyla başlamıştır. Daha önemlisi, o tarihten bu yana değişiklik ve iyileştirme süreci devam etmiş ve bu birçok faktörden kaynaklanmıştır. Bu faktörlerin en önemlileri şunlardır:

- Hammadde bulunabilirliği
- Sürekli çevresel iyileştirmeye bağlılığı destekleyen, ISO 14001 ve EMAS gibi onaylı çevre yönetim sistemlerinin hayata geçirilmesi.

Bu bölümün amacı, şu anda gelişmiş olduklarından bu iki prosesi nitel olarak karşılaştırmaktır. Yukarıda 3.2.3 ve 3.3.3 no'lu maddelerde ve proses akış şemalarında (yukarıda Şekil 3.2 ve Şekil 3.4) verilen performans verilerine başvurarak ek karşılaştırmalar yapılabilir.

İki prosesin tam yaşam döngüsü değerlendirmesinin yapılması amaçlanmamaktadır ancak, uygun olduğu durumlarda bu çalışmalara atıf yapılacaktır (bakınız aşağıda 3.4.5 no'lu madde).

3.4.2 Doğrudan klorür ve sülfat prosesleri karşılaştırması

3.4.2.1 Cevher ithalatı

Bu, klorür prosesinin hayata geçirilmesinden bu yana değişmiş olan bir temel alanı oluşturmaktadır. Hem klorür hem sülfat prosesi, aynı doğal hammadde ilmeniti (%43-60 TiO₂) kullanabilmektedir,

Bununla beraber, klorür prosesinde ilmenit kullanımı, katıları ayırma bölümünde büyük miktarlarda metal klorür birikiminin nasıl önüne geçileceği konusunda özel know-how gerektirmekte ve daha önemlisi, bu bağlamda, büyük miktarlarda, bertaraf edilmesi zor demir ikiklorür ortaya çıkarmaktadır. Ayrıca, TiO₂ pigmenti üretim maliyetini artırabilen büyük miktarda klor tüketimi söz konusudur. Mevcut durumda, yalnızca ABD'deki bazı tesisler ilmenit işlemektedir ve atık klorürlerin bertarafı için derin kuyular kullanılmaktadır

Avrupa'da, yukarıda belirtilen sorunlardan dolayı, klorür prosesi için ilk hammadde, doğal rutil olmuştur (%95 – 96 TiO₂). Bununla beraber, rutil son 10 yıldır tüm dünyada nadir bulunmaya başlamıştır. Günümüzde nadiren kullanılmaktadır (Avrupa'da bir tesis kullanmaktadır). Artık rutil yerine şunlar kullanılmaktadır:

- İlmenitin seyreltik HCl ile liçlenmesiyle elde edilen sentetik rutil. Liç işlemi, kaynak sahada yapılmaktadır.
- Yüksek fırında demirin ilmenit cevherlerinden çıkarılması ve bunun arkasından gerekirse manyezi gibi katışkıların asidik liçinin gerçekleştirilmesiyle elde edilen titanyum cürufu (%85 – 90 TiO₂).

Cüruf kullanılan bir klorür tesisi ile ilmenit kullanılan bir sülfat tesisi arasında yapılacak kaba karşılaştırmada, klorür prosesinin potansiyel olarak daha az atık ürettiği sonucuna ulaşılabilmektedir. Ancak, yukarıda açıklanan nedenlerden dolayı, aynı cevheri kullanan her bir prodesten kaynaklanan potansiyel atık miktarı konusunda herhangi bir fark yoktur. Aralarındaki bir fark, klorür prosesinde, atığın tümünün TiO₂ imalat tesislerinde üretilmemesidir (bakınız aşağıda 3.4.5 no'lu madde).

Sülfat prosesinde seçim, cevher seçiminde olmaktadır: yükseltilmiş cevhere karşı ilmenit. Burada, yaşam döngüsü konusunu, çıkarılan demirin atık veya çoğu modern ilmenite dayalı tesislerin ürettiği ve su arıtma, vb. amaçlarla satışını gerçekleştirdiği demir sülfat eş ürünü (sulu demir sülfat) olmaması oluşturmaktadır.

Burada temel fark, bu alanda basite indirgenmiş sonuçların çıkarılamamasıdır.

Hammadde hazırlığı ile ilgili diğer yönler, her iki proses için benzerdir. Bir örnekte, öğütme ve kurutma kaynak tesiste, bir diğer örnekte ise hammadde kullanımından önce gerçekleştirilmektedir.

3.4.2.2 Hammadde işleme - ayırıştırma ve klorlama

Prosesin bu bölümünün temel amacı benzerdir. Söz konusu temel amaç, titanyumu, hammaddede tutulduğu güçlü kimyasal bağlardan ayırmaktır. Sülfat prosesinde, 100- 200 °C’de, genellikle verimi en yüksek seviyeye çıkarmak için kesikli proseste birkaç saat reaksiyona giren konsantre sülfürik asit kullanılmaktadır. Klorür prosesinde, ~ 1000 °C’de kok ve hammadde akışkan yatağından geçen klor kullanılmaktadır.

Ana gaz emisyonları, klorür prosesi için CO, COS ve CO₂ ve ara sıra Cl₂, sülfat proses için SO_x, H₂S kalıntılarıdır (hammadde olarak cüruf kullanılması halinde).

Modern proseslerde, CO ve COS, termal yükseltgeyicilerde, CO₂ ve SO₂’ye dönüştürülerek daha az zararlı hale getirilmektedir. Cl₂, yıkama ile giderilmektedir. Benzer şekilde, SO_x ve H₂S çok aşamalı yıkama ile büyük oranda azaltılmaktadır.

Her iki proses de yüksek kimyasal verimliliğe sahiptir ve genel olarak ekzotermiktir. Proseslerin bu aşamalarında herhangi bir katı atık üretilmemektedir.

Hem klor hem konsantre sülfürik asit tehlikeli maddelerdir ve klor için taşıma, depolama ve kullanım sırasında daha fazla özel dikkat gösterilmesi gerektiği kabul edilmektedir. Bu, uluslararası ölçekte kabul edilen bir durumdur ve klorür prosesi, işletme lisansı için ön koşul olarak her bir tesis için ayrıntılı “Güvenlik Raporu” hazırlanmasını gerektiren tehlikeli maddelere (klor ve titanyum tetraklorür) ilişkin Seveso II Direktifi’ne [23, The Council of the EU, 1996] tabidir.

3.4.2.3 Hammadde işleme - katı giderimi

Bu kapsamında şunlar bulunmaktadır:

- klorür prosesi için katı ayırma işlemi, yoğunlaşma ve gaz yıkama, TiCl₄ saflaştırması
- Sülfat prosesi için indirgenme, arıtma (clarification) ve kristalleştirme, hidroliz filtresi ve yıkama

İki prosesin tamamen farklı niteliğinden dolayı, klorür ve sülfat prosesi katı gideriminin basit karşılaştırmalarının yapılması mümkün olmamaktadır. Bununla beraber, analiz edilen bölümlerin temel amacı katı giderimi olduğundan, söz konusu bölümler bu başlık altında değerlendirilmektedir.

Tablo 3.56’da, iki prosesin katı giderim bölümleri karşılaştırmasının bir örneği verilmektedir.

SÜLFAT	KLORÜR
İNDİRGENME İndirgenme, ilmenit hammaddesi kullanılan sülfat prosesine özgüdür ve amacı, demirin tamamını, çözünür demir formuna dönüştürmektir. Küçük bir miktarda hidrojen üretilir. Normalde, işleme tabi tutulan hurda demir kullanılmaktadır ve herhangi bir çözünmez madde içermesi halinde bu demir nötrale edilir ve atık olarak giderilir.	Klorür prosesinde eşdeğer adım yoktur.
ARITMA VE KATI AYIRMA Bu aşamada, çözünmez katışkıların çoğu, reaksiyona girmeyen hammadde ile birlikte giderilir ve işleme tabi tutulur. Ürün, artık sülfürik asidi gidermek için kireçle nötrale edilir ve inert malzeme olarak toprağa bertaraf edilir veya olanağı varsa, ileri işlemden sonra inşaat mühendisliği projelerinde arazilerin yeniden doğaya kazandırılmasında kullanılır. Bu aşamada kaynaklanan herhangi bir önemli atmosferik emisyon yoktur. Hammadde katışkılarından katı atık oluşur.	KATI AYIRMA Sülfat prosesinde olduğu gibi, bu aşamada, reaksiyona girmeyen hammadde ile birlikte katışkıların (demir dahil) çoğu giderilir. Sülfat prosesine göre temel fark, sulu prostesten ziyade buhar fazı desüblimasyonu olmasıdır. Katılar suda yeniden pülp haline getirilir, kireçle nötrale edilir ve düzenli depolama alanına verilir veya bazı durumlarda, satılabilir ürüne dönüştürülür. Bu aşamada kaynaklanan herhangi bir önemli atmosferik emisyon yoktur.
KRİSTALLEŞTİRME (YALNIZCA İLMENİT) Burada demirin büyük bölümü, yukarıda tanımlanan şekilde eş ürün olarak kullanılmak üzere giderilir. Bu, belli miktarda enerji gerektirir ancak herhangi bir önemli hava emisyonu gerçekleşmez.	YOĞUŞMA/ GAZ YIKAMA Tetraklorür buharı yoğunlaşır ve ileri saflaştırmadan geçirilir. Gaz akımı, bir termal yükseltgeyiciden geçer, daha sonra muhtelif eş ürünlerin üretilmesi amacıyla çeşitli yollarla işleme tabi tutulur. Termal yükseltgeyiciden çıkan ısı geri kazanılabilir veya atmosferik dağılımı iyileştirmek için çıkış gaz akımında yüzeyliliğin sürdürülmesi amacıyla kullanılır.
HİDROLİZ Saflaştırılan titanil sülfat çözeltisi, kontrollü koşullarda, sulu titanyum dioksit (pülp) üretmek için aşılama ve kaynatma yoluyla hidrolize edilir. Enerjinin bir bölümü, buhar olarak kullanılır.	Klorür prosesinde eşdeğer adım yoktur.
FİLTRE VE YIKAMA Pülp ilk önce filtrelenip yıkanır, daha sonra artık katışkıları gidermek için liçlenir. Atık asit çözeltisi, atık işleme tesisine gönderilir.	TiCl₄ SAFLAŞTIRMASI Tetraklorürün son saflaştırması, damıtma kolonunda yağ ile vanadyum kompleksi oluşturularak gerçekleştirilir. Katı atık, ana katı atık akımına geri gönderilir, saf ürün ise depoya gönderilir. Buhar enerjisi, damıtma için kullanılır.

Tablo 3.56 İki prosesin katışkı giderim bölümleri karşılaştırması

3.4.2.4 Ham pigment üretimi - kalsinasyon ve yükseltgenme

Kalsinasyonda, hidrolize pülpten toplu pigment boylu kristaller üretilir ayrıca, kristal alışkanlığı, anatastan rutile geçirilebilmektedir. Yükseltgenme, benzer pigment boylu partiküller elde etmek için tetraklorürün oksijende yakılması işlemidir, bununla beraber yalnızca rutil elde edilebilmektedir.

Her iki proses de enerji yoğunudur ve aşağıda ayrıntılı olarak verildiği üzere, bir gaz akımı oluşturmaktadır:

- Sülfat prosesinde, kalsinasyonda SO_x, toz ve su buharı oluşmaktadır. Avrupa'daki sülfat tesislerinin hemen hemen tamamında, SO_x katalitik olarak yükseltgenmekte ve tozda olduğu gibi, prosese geri verilen sülfürik aside dönüştürülmektedir.
- Klorür prosesinde, yükseltgenme sonucunda, daha sonra doğrudan veya dolaylı olarak klorlamaya geri verilen klor elde edilmektedir.

Kalsinasyon, atmosferik basınçta çalışan bir açık sistem iken yükseltgenme, doğrudan geri dönüşüm sistemleri için ortam basıncının üzerinde çalışan tamamen kapalı bir sistemde çalışmak durumundadır. Herhangi bir önemli klor emisyonunu önlemek için yüksek bütünlüklü, işletim açısından tamamen güvenilir sistem ve prosedürler gerekmektedir.

3.4.2.5 Bitim işlemleri için ham pigment hazırlama

Bu bölümden itibaren, sülfat ve klorür proseslerinde kullanılan teknikler, aynı olmasa da benzerdir.

Sülfat prosesinde, kalsinatör deşarjı konvansiyonel açık döner soğutucuda soğutulurak ısınının yeniden kullanılmasını sağlarken, klorür prosesinde, yükseltgenme reaktörü deşarjı, klor kaybı olmamasını sağlamak için kapalı, amaca uygun yapılmış bir soğutucu gerektirmektedir. Klorür prosesinde, reaktör deşarjı, yüksek bütünlüklü torba filtrelerle klordan ayrılmaktadır.

Sülfat prosesinde, kalsinatör deşarjı normalde, büyük topakların parçalanması için kuru ve yaş öğütme gerektirmektedir. Klorür prosesinde reaktör deşarjı için bu gerekli değildir ancak, artık klorun gaz giderme ve giderimi gereklidir. Her iki ürün de genellikle yaş öğütmeye tabi tutulmaktadır.

3.4.2.6 Bitim işlemleri

Bitim işlemleri aşaması, yukarıda 3.3.2.9 no'lu maddede açıklandığı üzere her iki proseste aynıdır.

3.4.2.7 Atık işlemi

Daha önce açıklandığı üzere, sülfat prosesi sıvı atığı, atığın çevresel etkisini azaltmak için çok sayıda farklı yollarla işleme tabi tutulmaktadır.

Sülfat prosesinde, demir tuzları ticari kullanım için çıkarılmakta ("Sulu demir sülfat ve ilgili ürünler" başlıklı 7.5 no'lu maddeye atıf yapılabilir), sülfürik asit yeniden kullanım için yeniden yoğunlaştırılmakta, filtre tuzları kükürt değerlerini geri kazanmak için kavrulmakta ve mümkün olduğu durumlarda, cüruf (cinder) ticari olarak kullanılmaktadır. Alternatif olarak, ilk önce alçı levha imalatı veya çimento sanayisi, vb.de kullanım için beyaz alçı ve bunu müteakiben, killi zemin işleme ve arazilerin doğaya yeniden kazandırılması için kullanılan kırmızı alçı (bir demir hidroksit kalsiyum sülfat karışımı) üretilen kademeli bir proseste nötralize edilmektedir.

Klorür prosesi sıvı atığı benzer işlem (ancak, sülfat prosesine göre daha küçük ölçekte) gerektirmektedir. Diğer taraftan, ilmenitten öncül sentetik rutil üretiminden kaynaklanan sıvı atık, sülfat prosesi atığına benzer şekilde işleme tabi tutulmaktadır. Kırmızı alçı, yan ürünlerden biridir.

Klorür prosesi yolunda, ana geri dönüşüm işlemi, klor gazı geri dönüşümünde kullanılan işlemdir. Klor ve $TiCl_4$, CO, COS'nin güvenli bir şekilde sınırlandırılması için sofistike yüksek bütünlüklü sistemler gereklidir. Bunlar genellikle hem klor hem tetraklorürü sıvılaştırma, depolama ve buharlaştırma yeteneğini içermektedir. Bu tür sistemler enerji ve sıfırın altında soğutma kullanmaktadır. Karbonmonoksit ve karbonil sülfür, güvenlik nedenleriyle özel önlemler gerektiren görünmez toksik gazlardır.

3.4.2.8 Enerji

Yaşam döngüsü değerlendirmesi (LCA) yaklaşımının (3.4.5 no'lu madde) uygulanmasında, klorür prosesi için hammadde üretimine yönelik olarak kullanılan zenginleştirme prosesinin çevresel etkileri dikkate alınmaktadır.

TiO_2 üretiminde enerji kullanımıyla ilgili temel konuyu, esas olarak karbon dioksit olmak üzere sera gazları emisyonu oluşturmaktadır. İndirgen madde olarak kullanılan klorlamada kok tüketiminin dahil edilmesi halinde, her iki proses için sera gazı emisyonlarına benzer katkı söz konusu olmaktadır.

3.4.2.9 Su

Sülfat prosesinde su tüketimi, esas olarak hidrolize TiO_2 pülpü artık katışkıları yalnızca yıkama ile giderildiği için, klorür prosesine göre büyük ölçüde daha fazla olmaktadır.

3.4.3 Doğrudan karşılaştırma - titanyum dioksit tesisi azaltımı

3.4.3.1 Sülfat prosesi yolu

Sülfat prosesi, metalik sülfatlar dahil büyük miktarlarda atık oluşturmaktadır. Bu malzemelerin satılabilir yararlı yan ürünlere dönüştürülmesi, çevreye gerçekleştirilen deşarjların en aza indirilmesini beraberinde getirmektedir. Bu nedenle, sülfat prosesi yolu için kullanılabilir teknikler şunları içermektedir:

- Demir sülfatın (ham sulu demir sülfat), su arıtma dahil birçok uygulama için kullanılan demir ürünlerine dönüştürülmesi (bakınız 7.5 no'lu madde)
- Kullanılmış sülfürik asidin beyaz alçı (alçıpan için) veya kırmızı alçıya (tarım arazisi ıslahı için) dönüştürülmesi
- Kalsinatör atık gazlarından SO_2 giderimi yoluyla üretilen seyreltik asidin geri dönüşümü

Ayrıca, sülfat prosesinde zayıf asit, SO_x , NO_x ve partiküller ortaya çıkmaktadır. Bu bakımdan, sülfat yolu için kullanılabilir teknikler şunları içermektedir:

- Yakıt yakılması ve kalsinasyondan kaynaklanan SO_x , NO_x ve partiküllere ilişkin azaltım ayrıca, atık gaz partiküllerinin giderimi
- Müteakiben, kontak prosesi ile sülfürik asit elde etmek için metal sülfatların kavrulmasıyla elde edilen SO_2 'nin geri kazanımı
- Çelik sanayisi için, kavurma yoluyla elde edilen metal oksitlerin geri dönüşümü
- Geri dönüşüm veya satış için, kullanılmış sülfürik asidin derişimi veya rejenerasyonu

3.4.3.2 Klorür prosesi yolu

Prosesin klorlama aşaması kuyruk gazları, reaksiyondan kaçan belli miktarda hidrojen klorür ve klorla birlikte karbonmonoksit, karbon dioksit içermektedir. Birinci aşaması hidrojen klorürü gidermek için, mineralsizleştirilmiş su, ikinci aşaması ise klorü gidermek için kostik çözeltisi kullanılan iki aşamalı konvansiyonel yıkama teknikleri, klorür prosesi yolu için kullanılabilir tekniklerdir. Diğer baca gazlarının (vent) tamamı genelde kloru gidermek ve sodyum hipoklorit elde etmek için kostik soda çözeltisi ile yıkanmaktadır.

Klorinatör kok yatağının yükseltgenmesiyle oluşan karbonmonoksit, kuyruk gazındaki CO'nun, CO_2 'ye termal dönüştürümünü gerektirmektedir.

Ayrıca, atık malzemedeki metal klorürler, daha az çevresel etkiye sahip olacak ve eş ürün olarak kullanılacak daha inert oksit formuna dönüştürülebilmektedir.

3.4.4 Sonuçlar

Bu karşılaştırma, şu anda Avrupa'da faaliyette olan modern klorür ve sülfat prosesleri arasında büyük oranda çevresel eşdeğerlik bulunduğunu ortaya koymaktadır. Bariz biçimde, doğrudan karşılaştırması zor ayrıntılı farklılıklar bulunmaktadır. Ayrıca aşağıda 3.5 no'lu MET maddesine bakınız.

Bu sonuçlar, 1990'ların ortalarında Tioxide tarafından gerçekleştirilen Yaşam Döngüsü Değerlendirmesi [24, Tioxide Group Ltd, 1995] ile desteklenmektedir. Yaşam döngüsü değerlendirme (LCA) çalışmasında [25, D.G. Heath, 1996], on üç titanyum dioksit üretim prosesi ve hammadde seçeneği ayrıntılı olarak ele alınmış ve bunların, ikisi klorür ikisi sülfat prosesi olmak üzere dördü, oldukça benzer genel çevresel etkilere sahip olmuştur (bakınız aşağıda 3.4.5 no'lu madde).

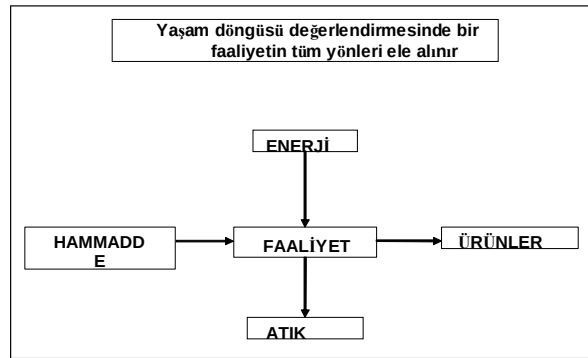
3.4.5 Titanyum dioksit sanayisinde Yaşam Döngüsü Değerlendirmesi

Bugüne kadar uzun yıllardır, klorür ve sülfat prosesinin doğru çevresel karşılaştırılabilirliği konusu, özellikle hammaddeler, toplam enerji tüketimi ve bunlarla ilişkili emisyonlar göz önüne alındığında TiO_2 sanayisinde önemli bir konu olmuştur. Bu nedenle, 1995'te gerçekleştirilen LCA çalışmasının ilgili bölümlerinin bu dokümana dahil edilmesi yerinde olmuştur [20, CEFIC-TDMA, 2004].

Yaşam Döngüsü Değerlendirmesi (LCA) çalışmasını amacı, titanyum dioksit elde edilmesiyle ilgili 6 gerçekçi proses seçeneğini karşılaştırmak olmuştur. Bu seçenekler, Tablo 3.60'ta sayılmaktadır.

Tioxide Group Ltd (şimdiki adıyla Huntsman Tioxide) 1990'dan bu yana LCA'yı geliştirmiştir. Çalışmada, cevher-ürün-atık olmak üzere tüm üretim zinciri modellenmiştir. TiO_2 pigmenti için, çalışmanın sınırı fabrika kapısı olmuştur. LCA çalışmasında ağırlık, tipik proses seçeneklerinin karşılaştırılmasına verilmiş ve çalışma, fiili çevresel etkiler modellenmediğinden, emisyonların karşılaştırılması ölçüsünde ancak, sınırlamalarla birlikte, modellenmiştir. Çalışmada, iyi tanımlanmış sistem sınırları ve işlevsel birimlerin yanı sıra veri toplama ve gerçek dünyayla bağlantılı bir envanterle birlikte güvenilir ve kullanılabilir veriler esas alınmıştır. Çalışmada, emsal taramasından geçirilmiş bir ticari program kullanılmıştır.

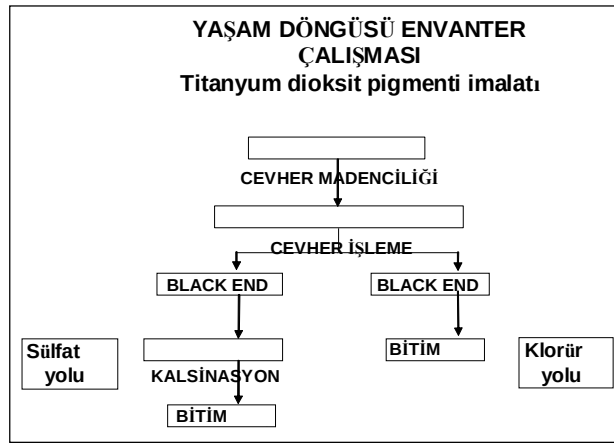
TiO_2 imalatına yönelik LCA çalışmasında benimsenen entegre yaklaşım Şekil 3.10'da gösterilmektedir.



Şekil 3.10 TiO_2 imalatı LCA çalışması entegre yaklaşımı [20, CEFIC-TDMA, 2004]

LCA çalışmasında, tüm kütle/enerji dengesi zinciri kapsanmak suretiyle, TiO_2 imalatının, hammadde, ürün, yardımcı girdiler ve atık dahil tüm temel girdi ve çıktıları incelenmiştir.

LCA envanter çalışmasının başlıca kabulleri, Şekil 3.11'de gösterilmektedir. Madencilik faaliyetleri ve titanyum cevherlerinin yükseltilmesi, Tioxide Group Ltd.'nin kontrolü dışında olsa da bu faaliyetler ve cevherlerin TiO_2 pigmenti üretim tesislerine taşınmasıyla ilgili emisyonlar, çalışma kapsamında yer almıştır. TiO_2 pigmenti kalsinasyon adımı, klorür yolu seçeneklerinden çıkarılmıştır (zira söz konusu adım, klorür prosesinde gerekli değildir). Bitim işlemleri, her iki proses yolunda da benzer olduklarından, incelenen tüm seçenekler için aynı olmuştur.

Şekil 3.11 TiO₂ imalatı LCA envanter çalışması kabulleri [20, CEFIC-TDMA, 2004]

LCA çalışmasında analiz edilen mineral hammadde seçenekleri, Tablo 3.57’de sunulmaktadır.

MİNERAL HAMMADDE SEÇENEKLERİ	
<u>İlmenit ve rutil</u> - Avustralya, Hindistan, vb.de madenciligi yapılan sahil yatakları - Gerekli mineralleri yoğunlaştırmak için fiziksel ayırma	<u>Cüruf ve sentetik rutil</u> - Cüruf - Kanada masif ilmeniti - Satışı yapılan Fe giderimi için izabesi gerçekleştirilir - Sentetik rutil - Avustralya ilmeniti - Nötrale edilen ve araziye bertaraf edilen Fe giderimi için kavrulur ve liçlenir

Tablo 3.57 LCA çalışmasında analiz edilen mineral hammadde seçenekleri [20, CEFIC-TDMA, 2004]

Tablo 3.58’de verilen analiz edilen sülfat yolu prosesi seçeneklerinde, Huntsman Tioxide Group gerçek durumları esas alınmıştır.

	Calais	Huelva	Grimsby	Scarlino	Umbogintwini	Teluk Kalung
İlmenit		X	X			X
Cüruf	X			X	X	
Tesiste asit üretimi	X		X			
Asit satın alım		X		X	X	X
Atık asit yeniden yoğunlaştırma	X	X				
Atık asit nötralizasyonu			X	X	X	X

Tablo 3.58 LCA çalışmasında dikkate alınan sülfat prosesi seçenekleri [20, CEFIC-TDMA, 2004]

LCA çalışmasının diğer kabulleri Tablo 3.59’da verilmektedir.

DİĞER KABULLER	
<u>Konum</u> - Birleşik Krallık kuzeydoğusunda varsayımsal bir tesis - Proses seçenekleri karşılaştırılırken, taşıma değişkenleri ortadan kaldırılır	<u>Elektrik üretimi</u> - Birleşik Krallık kömür/petrol/gaz/nükleer üretimine göre - SOX emisyonları ile ilgili dolaylı sonuçlar <u>Bitim işlemleri tesisi</u> - Tüm senaryolar için ortak model

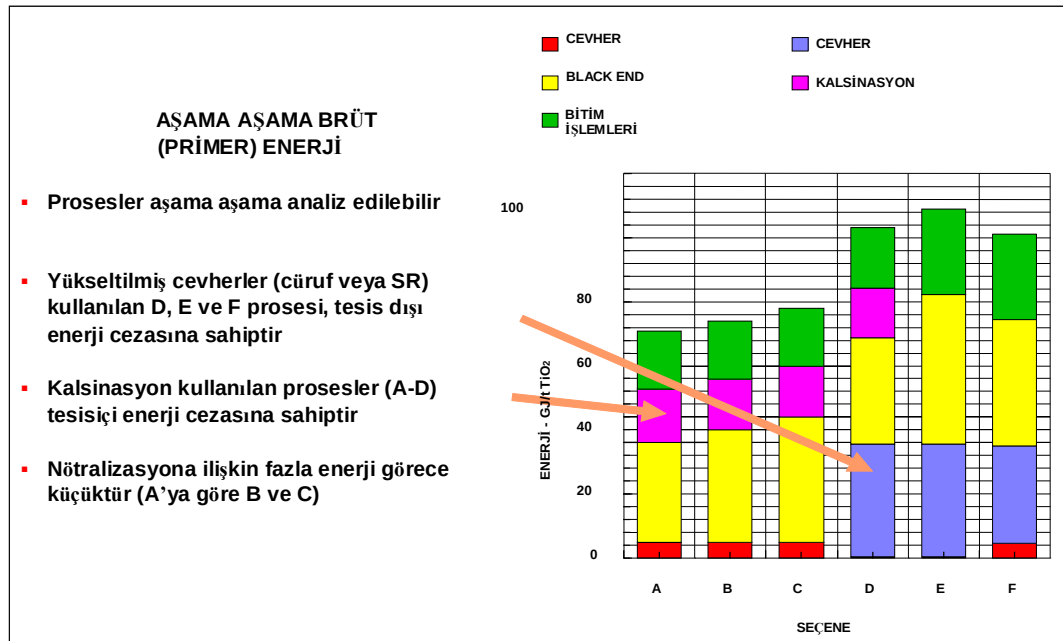
Tablo 3.59 TiO₂ imalatı LCA çalışması diğer kabulleri [20, CEFIC-TDMA, 2004]

LCA çalışmasında, on üç titanyum dioksit üretim seçeneği ve farklı hammaddeler göz önünde bulundurulmuştur ancak bunların burada ele alınan en tipik olan altısı Tablo 3.60'ta listelenmektedir. A, B, C ve D seçeneği sülfat yolu, E ve F seçeneği ise, klorür yolu ile ilgilidir. Sülfat tesisleri durumunda, sülfürik asidin, buhar olarak yarar sağlayan (bu artık geçerli değildir) yerel üretim şeklinde üretildiği kabul edilmiştir. A seçeneği, 1980'lerin ortalarında sülfat tesislerinin bulunduğu yerdir - referans olarak ele alınmıştır. B, D, E ve F seçeneklerinin tümü, 92/112/EEC sayılı TiO₂ Uyumlaştırma Direktifi'nin asgari çevre performansı standartlarını karşılamaktadır [21, The Council of the EU, 1992]. C seçeneği, İtalya, İspanya ve Malezya'da sağlanmış olan daha sıkı yerel kurallarla sevk edildiğinde sülfat tesislerinin bulunabileceği yerdir.

Belir tim	Hammadde	Proses	Atık işlemi
A	İlmenit	Sülfat	Yok
B	İlmenit	Sülfat	AB standart nötralizasyonu (800 kg SO ₄ /t TiO ₂)
C	İlmenit	Sülfat	Tam nötralizasyon (300 kgSO ₄ /t TiO ₂)
D	Cüruf	Sülfat	AB standart asit yeniden yoğunlaştırması (800 kg SO ₄ /t TiO ₂)
E	Cüruf	Klorür	AB standart nötralizasyonu (450 kgCl/t TiO ₂)
F	Sentetik rutil	Klorür	AB standart nötralizasyonu (228 kgCl/t TiO ₂)

Tablo 3.60 LCA çalışmasında ele alınan hammadde proses ortamı seçenekleri [20, CEFIC-TDMA, 2004]

Aşama aşama incelenen 6 seçenekte TiO₂ pigmenti imalatı brüt primer enerji talebi, Şekil 3.12'de gösterilmektedir.



Şekil 3.12 Aşama aşama TiO₂ pigmenti imalatı brüt primer enerji talebi [20, CEFIC-TDMA, 2004]

Şekil 3.12'de, klorür prosesi (E ve F seçeneği) genel enerji kullanımlarının, en yüksek genel enerji kullanımı olduğu ve kalsinasyon aşaması kullanılan sülfat tesisleri enerji cezası ödese dahi cevher yükseltme enerji cezasının daha yüksek olduğunu göstermektedir.

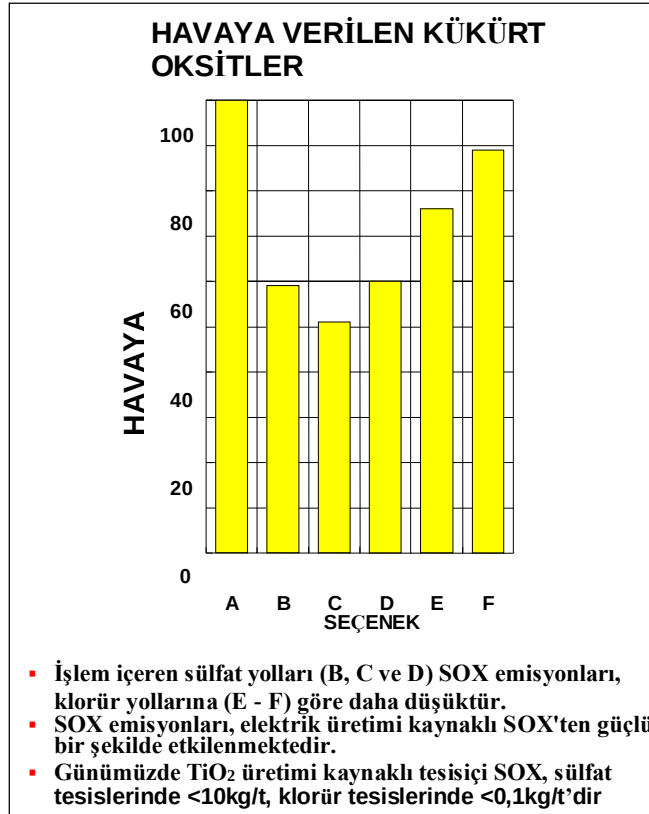
Geçmişte klorür prosesi (E ve F seçeneği) için daha fazla pigment bitim işlemleri enerjisi gerekli olmuştur zira herhangi bir sülfürik asit tesisi yoktur, bu nedenle buhar üretimi (şu anda söz konusu değildir) için daha fazla enerjiye ihtiyaç duyulmuştur.

Hammadde hazırlama enerji tüketimleri, toplamlara dahil edilmektedir. Hazırlama işleminin birden fazla yararlı malzeme üretimini içermesi (cürufu olduğu gibi) durumunda, çevre yükü, algılanan ticari değer ve üretilen birim miktarlara orantılı olarak malzemeler arasında paylaştırılmaktadır. CO₂ emisyonlarına bakıldığında, toplam primer enerji kullanımına uygundur (sülfürik asit üretiminin sona erdiği mevcut sülfat tesislerine ilişkin hafif artışla birlikte).

Bununla beraber, 1995'ten bu yana Birleşik Krallık'ta enerji kullanım paternlerinde aşağıdakilerle bağlantılı değişiklikler olmuştur:

- LPG ve fuel oil'den doğal gaza geçiş
- Entegre gaz yakıtlı CHP tesislerine geçiş

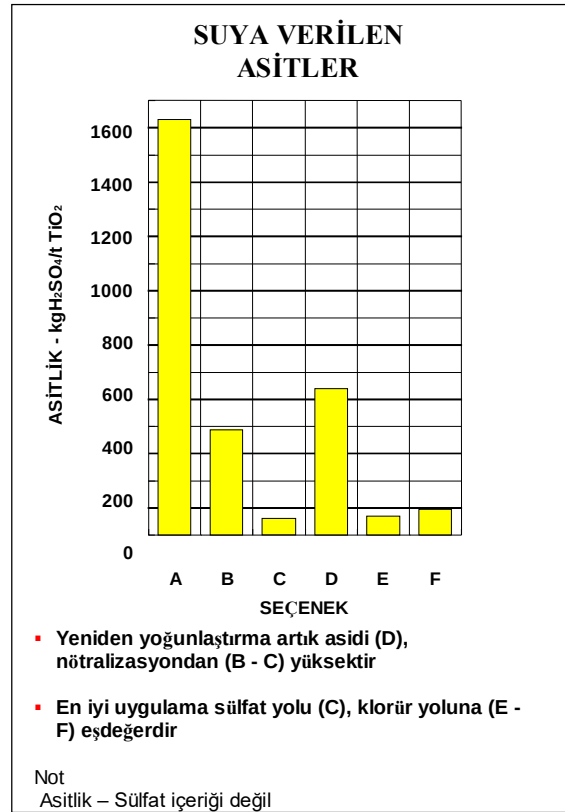
Aşağıda Şekil 3.13'te gösterildiği üzere, referans A seçeneğine (SO_x işlemi içermeyen) göre incelenen beş seçenekte (B - F) kükürt oksit (SO_x) emisyonları, genel enerji talebinin SO_x emisyonları üzerindeki güçlü etkisinden dolayı, sülfat yolu seçeneklerinde, klorür yolu seçeneklerine göre azdır. Ayrıca, LCA çalışmasında kabul edildiği üzere, Birleşik Krallık için tipik enerji üretim senaryosu - kömür ve petrol kullanımı - klorür prosesi yolu seçeneklerinde daha yüksek SO_x emisyonları ortaya koymaktadır. Aslında, enerji üretimi hariç tutulduğunda, hem klorür hem sülfat prosesi yolu SO_x emisyonları tek başına çok düşük olmaktadır.



Şekil 3.13 LCA çalışmasında analiz edilen kükürt oksit emisyonları [20, CEFIC-TDMA, 2004]

Özellikle, sülfat prosesi tesislerinde, kalsinasyon ve ayrıştırma gazlarının iyileştirilen yıkaması, sülfürik asit tesislerinin kapatılması (yüksek özellikli izabe asidi satın alınması için) ve genelde, enerji kaynağının fuel oil'den doğal gaza geçişi nedeniyle 1995'ten bu yana kükürt oksit emisyonları düşmüştür.

Şekil 3.14'te gösterildiği üzere, atık sıvı akımlarının asitliği de büyük ölçüde düşmüştür. Tam nötralizasyon uygulandığında, C seçeneğinde (klorür prosesi seçenekleri E ve F'ye göre) suya verilen asitte büyük bir azalma olduğu görülebilmektedir. D seçeneğinde (zayıf arthidrolitik sülfürik asidin yeniden yoğunlaştırılması) asitlik seviyesi, atık akımlarındaki göreceli asit ve metal karışımından dolayı B seçeneğinden daha yüksektir.



Şekil 3.14 LCA çalışmasında analiz edilen suya verilen asit deşarjları [20, CEFIC-TDMA, 2004]

Titanyum dioksit tesislerinden suya verilen asitler bakımından, 1995'ten bu yana uygulanan başlıca değişiklikler şunlar olmuştur:

- Klorür tesisi asitlerinin tam nötralizasyonu
- Sülfat tesisi atıklarının iyileştirilmiş nötralizasyonu

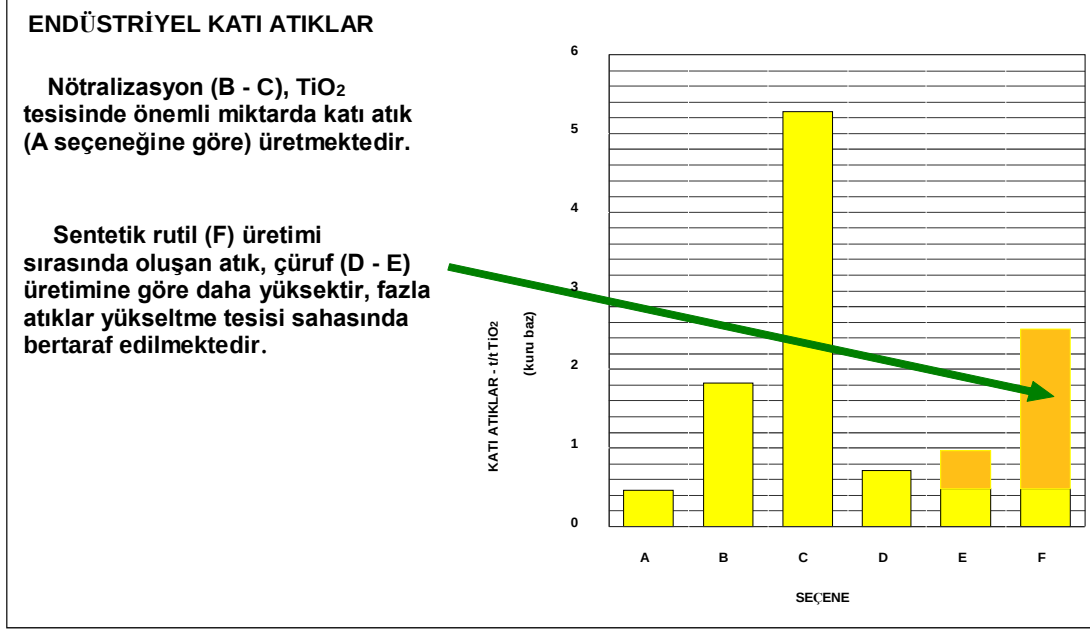
LCA çalışmasında analiz edilen titanyum dioksit pigmenti imalatı için geçerli tam işlem zincirinde üretilen endüstriyel katı atık miktarları, Şekil 3.15'te gösterilmektedir.

Referans seçenek A'ya (nötralizasyon tesisi bulunmayan tesis) göre, D seçeneği (cüruf işleme ve sülfürik asit yeniden yoğunlaştırmasına dayalı sülfat prosesi) en iyi performansa sahip olup, bu seçeneği E seçeneği (cüruf işlemeye dayalı klorür prosesi) izlemektedir. Asit işlemi, ek katı artıklar (özellikle inert alçı) ürettiğinden bu açık bir şekilde görülmektedir. Bu nedenle, C seçeneği (sülfat prosesi, ilmenit, tam nötralizasyon), üretilen TiO₂ pigmenti tonu başına en yüksek katı atık miktarı ile nitelendirilmektedir.

Dolayısıyla, hem eş ürün olarak üretilen alçı ve sulu demir sülfatla ilgili ürünlerin kullanımına ilişkin uzun vadeli strateji (bakınız 7.5 no'lu madde), titanyum dioksit pigmentleri imalatında üretilen endüstriyel katı atık miktarının azaltılmasında büyük önem taşımaktadır. F seçeneğinde, prensipte, katılar zenginleştirme prosesinde üretilmektedir.

1995'ten bu yana katı atık üretimindeki değişiklikler, özellikle şunlara atfedilebilmektedir:

- Artan beyaz alçı satışları (alçı levha sanayisi)
- Sekonder hammadde olarak kırmızı alçı kullanımı (zemin ıslahı)
- Daha yüksek derecede sulu demir sülfat kullanımı ve artan demir kimyasalları satışları, bunun sonucunda katı atık bileşeni olarak daha az demirin söz konusu olması.



Şekil 3.15 TiO_2 sanayisi ile ilgili tam işlem zincirinde üretilen katı atıklar [20, CEFIC-TDMA, 2004]

LCA çalışması, Huntsman Tioxide'in titanyum dioksit sanayisindeki çevresel kaygıları açıklamasına yardımcı olmuş ve özellikle:

- Proses seçeneklerinin muhtemel etkilerini ortaya koymuştur.
- Tek bir en iyi seçenek bulunmadığını ortaya koymuştur - özellikle, düşük değerli eş ürünler için uzun vadeli yerel pazar bulunabilirliği önemli bir faktördür.
- Genel yönetim sistemi kapsamında sürekli performans iyileştirmesini öne çıkarmıştır.

LCA çalışması, titanyum dioksit sanayisindeki, yeni prosesler, hammaddeler, ürünler ayrıca, uzun vadeli eş ürün geliştirmesi dahil devam eden çevresel kaygılara yer açmıştır.

LCA çalışması, TiO_2 imalatının muhtemel çevresel etkisini gösterirken, çevresel etki değerlendirilmesi (ÇED) programları, titanyum dioksit sanayisinin çevre üzerindeki fiili etkisini nicelik olarak ortaya koymuştur.

3.5 Titanyum dioksit üretimi için Mevcut En İyi Teknikler

Bu bölümün ve içeriğinin anlaşılmasında, okuyucunun dikkati, bu dokümanın Önsöz bölümüne, özellikle Önsöz bölümünün aşağıda belirtilen beşinci maddesine çekilmektedir: “Dokümanı anlama ve kullanma”. Bu bölümde sunulan teknikler ve ilgili emisyon ve/veya tüketim seviyeleri veya seviye aralıkları, aşağıdaki adımları içeren yinelemeli bir süreçle değerlendirilmiştir:

- Aşağıdakiler dahil olmak üzere sektör için temel çevre konularının belirlenmesi:
 - AB’deki, titanyum dioksit sanayisinin uymakla yükümlü olduğu TiO₂ Uyumlaştırma Direktifi’nin uygulanmasından doğan çevre gereklilikleri ve asgari çevre performansı standartları
 - Titanyum dioksit üretimi öncesinde titanyum cevherlerinin iyileştirilmesinden dolayı AB dışındaki çevresel etki
 - Klorür prosesi yolunda klor envanteriyle ilgili önlemler ve sülfat prosesi yolunda kullanılmış arhidrolitik sülfürik asit kullanımı için benimsenen önlemler
 - Özellikle sülfat prosesi olmak üzere her iki yolda önemli miktarda enerji
- Bu temel konuların ele alınması için en ilgili tekniklerin incelenmesi
- Avrupa Birliği ve dünyadaki mevcut veriler temelinde, en iyi çevre performans seviyelerinin belirlenmesi
- Bu performans seviyelerinin sağlandığı koşulların incelenmesi; örneğin, maliyetler, çapraz ortam etkileri, tekniklerin uygulanmasındaki ana itici güçler
- Tamamı Direktif’in 2(11) no’lu maddesi ve Ek IV’üne göre olmak üzere, genel anlamda bu sektör için mevcut en iyi tekniklerin (MET) ve ilgili emisyon ve/veya tüketim seviyelerinin seçimi

Avrupa IPPC Ofisi ve ilgili Teknik Çalışma Grubu’nun (TÇG) uzman değerlendirmesi, bu adımların her birinde ve burada bilgilerin sunulma şeklinde kilit rol oynamıştır.

Bu değerlendirme temelinde, bu bölümde, bir bütün olarak sektör için uygun olduğu kabul edilen ve birçok durumda, sektördeki bazı tesislerin mevcut performansını yansıtan teknikler ve mümkün olduğunca MET kullanımıyla ilişkili tüketim ve emisyon seviyeleri sunulmaktadır. Mevcut en iyi tekniklerle ilişkili emisyon veya tüketim seviyelerinin sunulduğu durumlarda bu, söz konusu seviyeler, MET’in tanımına içkin maliyet ve avantajların dengesini akılda tutarak, bu sektörde, tanımlanan tekniklerin uygulanmasının sonucunda beklenebilecek çevre performansını gösteriyor şeklinde anlaşılacaktır. Bununla beraber, bunlar emisyon veya tüketim sınır değerleri olmayıp, bu manada anlaşılmalıdır. Bazı durumlarda, daha iyi emisyon veya tüketim değerlerinin sağlanması teknik olarak mümkün olabilmektedir ancak, maliyetler veya çapraz ortam mülahazaları nedeniyle bunlar, bir bütün olarak sektör için MET olarak uygun kabul edilmemektedir. Ancak, bu tür seviyelerin, özel itici güçlerin söz konusu olduğu daha belirli durumlarda isabetli olduğu kabul edilmektedir.

MET kullanımıyla ilişkili tüketim ve emisyon seviyeleri, herhangi bir tanımlanmış referans koşul (örneğin, ortalama süreler) ile birlikte görülmek zorundadır.

Yukarıda tanımlanan “MET ile ilişkili seviyeler” kavramı, bu dokümanın başka yerlerinde kullanılan “elde edilebilir seviye” teriminden ayırt edilecektir. Belirli bir teknik veya teknik kombinasyonu kullanılarak bir seviyenin “elde edilebilir” olarak tanımlandığı durumlarda bu, söz konusu seviyenin, bu teknikleri kullanan bakım ve işletimi iyi yapılan bir tesis veya proseste uzun bir süre boyunca elde edilmesinin beklenebileceği şeklinde anlaşılmalıdır.

Mevcut olduğu durumlarda, maliyetlerle ilgili veriler, önceki bölümde sunulan tekniklerin tanımıyla birlikte verilmiştir. Bunlar, ilgili maliyetlerin büyüklüğünü kabaca göstermektedir. Bununla beraber, bir tekniğin fiili uygulama maliyeti büyük ölçüde örneğin, vergiler, harçlar ve ilgili tesisin teknik özellikleri ile ilgili özel duruma bağlı olacaktır. Bu tesise özgü faktörlerin bu dokümanda tümüyle değerlendirilmesi mümkün değildir. Maliyetlerle ilgili verilerin bulunmadığı durumlarda, mevcut tesislerle ilgili gözlemlerden tekniklerin ekonomik uygulanabilirliğine ilişkin sonuçlar çıkarılmaktadır.

Bu bölümde sunulan genel MET ile, mevcut bir tesisin güncel performansı veya yeni tesis teklifinin değerlendirileceği bir referans noktası oluşturulması amaçlanmaktadır. Böylece, MET'ler, tesis için uyum "MET bazlı" koşulların belirlenmesi veya 9(8) no'lu madde kapsamında genel bağlayıcı kuralların oluşturulmasında yardımcı olacaktır. Yeni tesislerin, burada sunulan genel MET seviyelerinde veya bunlardan daha iyi seviyelerde performans gösterecek şekilde tasarlanabileceği öngörülmektedir. Ayrıca, mevcut tesislerin, her bir durumda tekniklerin teknik ve ekonomik uygulanabilirliğine tabi olarak, genel MET seviyelerine yaklaşabileceği veya bu seviyelerin üzerine çıkabileceği düşünülmektedir.

MET referans dokümanları yasal olarak bağlayıcı standartlar belirlemese de sanayi, Üye Devletler ve halka, tanımlanmış teknikleri kullanırken elde edilebilir tüketim ve emisyon seviyeleri konusunda rehberlik edilmesi için bilgi vermeyi amaçlamaktadır. Herhangi bir belirli durum ile ilgili uygun sınır değerlerin, IPPC Direktif'nin hedefleri ve yerel mülhazalar dikkate alınarak belirlenmesi gerekecektir.

Bu dokümanda daha önce ele alındığı üzere, mevcut durumda titanyum dioksit, iki ayrı proses yolu ile üretilmektedir: klorür ve sülfat. AB'deki yeni TiO_2 tesisleri, olasılıkla klorür prosesi yolunu uygulayacaktır zira bu proses yolu, genelde tesis bakım kapsamının azaltılmasını sağlayan daha kompakt tesis yerleşimiyle berbare, daha iyi hammadde ve enerji verimliliği sunmaktadır.

SEVESO II Direktifi'nin uygulanmasıyla uyumlu olmak üzere, düşük klor envanteri tutulması ve klor ve titanyum tetraklor taşınmasıyla ilişkili çevresel tehlikeleri azaltmaya dönük önlemlere tabi olarak, AB'deki genel çevresel etki bakımından klorür prosesi daha tercih edildir.

Bununla beraber, Yaşam Döngüsü Analizi tespitleri dikkate alındığında, fiili olarak bu proses yollarından hiçbirisi MET olarak seçilmemektedir ve burada her iki proses yoluyla ilgili sonuçlar paralel olarak sunulmaktadır.

AB-25 titanyum dioksit tesisleri için MET'ler aşağıda verilmektedir:

3.5.1 Klorür prosesi yolu

1. Örneğin yaşam döngüsü değerlendirmesi mülhazalarına göre temel hammadde seçimi yapıldıktan sonra, maliyet etkin, düşük çevresel etkilere ve TiO_2 tesis sahasında enerjinin ve diğer yenilenebilir olmayan kaynakların etkin kullanımını sağlayacak TiO_2 içeriği ve katışkı (magnezyum, kalsiyum, silika ve ağır metaller dahil) seviyelerine sahip doğal TiO_2 cevherleri veya sentetik TiO_2 hammaddeleri seçilmesi ve kullanılması – bakınız 3.2.2.1, 3.2.3.2 ve 3.2.3.4.1 no'lu madde.

Bu MET'in uygulanması, TiO_2 tesis sahası öncülündeki çevresel etkilerle (cevher madenciliği ve iyileştirme) ilgilidir, bu nedenle, bir bütün olarak daha yüksek genel çevre koruma seviyesi elde etmek için, her bir TiO_2 hammadde seçiminde entegre yaklaşım ve iyi sanayi uygulaması uygulanmalıdır – bakınız 3.4.5 no'lu madde.

2. TiO_2 cevheri temin, taşıma, alım ve depolamasının, işleme öncesi cevherin kurutulması ihtiyacını azaltmak için nem içeriği %0,3'ün altında korunacak şekilde yönetimi – bakınız 3.2.4.1.1 no'lu madde.

3. Etkin atık gaz yıkama sistemi kullanan bir tesisin normal işletimi sırasında SO_2 emisyonlarının 1,7 kg/t TiO_2 pigmentinin altında olmasını sağlamak için ana önlem olarak düşük kükürt içerikli kok seçilmesi ve kullanılması – bakınız 3.2.3.4.2, 3.2.3.4.7, 3.2.4.1.3 ve 3.2.4.5 no’lu madde.
4. SEVESO II Direktifi’nin uygulanmasıyla uyumlu olarak, düşük klor envanteri tutulması – bakınız 3.2.4.1.4 no’lu madde.
5. Cevherde yüksek TiO_2 içeriği dönüştürüm oranının sürdürülmesi, klor kaçmasının önlenmesi, reaksiyona girmemiş olan cevher ve kokun taşınmasının ve reaktörde/reaktörlerde katıların birikmesinin önlenmesi için klorinatörün/klorinatörlerin en uygun akışkanlaştırma hızında kararlı işletiminin sağlanması – bakınız 3.2.4.2 no’lu madde.
6. Plansız duruşları en aza indirmek ve kontrolsüz emisyonları önlemek için klorinatör ünitesinin, kolay ve hızlı bakıma izin verecek şekilde tasarlanması ve çalıştırılması – bakınız 3.2.4.2 no’lu madde.

Muhtemel önlemler: klorinatörün/klorinatörlerin ilgili sıcaklık izleme sistemiyle birlikte klorinatör gövdesinin dış yüzeyinin su tabakalı soğutma sistemi, devredeki klorlama reaktörü/reaktörleri yedeği olarak yedek klorlama reaktörü, kapatılan devredeki klorinatör ile yedek klorinatör arasında hızlı geçişe izin veren bakım sistemi.

7. Yerel pazar bulunabilirliği, beklenen demir ikiklorür kalitesi ve kullanılabilir miktarla uyumlu olarak, cevherde bulunan katışkılardan kaynaklanan metal klorürlerin, prosten demir ikiklorür (FeCl_2) çözeltisi geri kazanımı sağlanacak biçimde uygun şekilde işleme tabi tutulması – bakınız 3.2.4.3 ve 7.4 no’lu madde.
8. Yerel pazar bulunabilirliği, beklenen ürün kalitesi ve tesisle ilgili ekonomik etkenlerle uyumlu olarak, proses atık gazından, yeniden kullanım için hidroklorik asit, sodyum hipoklorit ve kükürt geri kazanımı – bakınız 3.2.4.5 ve 3.2.4.11 no’lu madde.
9. TiCl_4 ’ün TiO_2 ’ye etkin yükseltgenmesi için, enerji girdisi ve tesis işletiminin güvenilirliği ayrıca, her bir yükseltgenme tekniğinin maliyet ve avantajları dikkate alınarak toluen yakıtlı fırın veya plazma ark fırını kullanılması – bakınız 3.2.4.7 no’lu madde.
10. Düşük TiCl_4 envanteri, minimum klor tüketimi ve düşük enerji kullanımı sağlamak için, yükseltgenme ve klorlama ünitelerinin, prosesi devresinde doğrudan klor geri dönüşümü ile birlikte tasarlanması ve çalıştırılması – bakınız 3.2.4.9 no’lu madde.
11. Katı birikiminden dolayı, klorinatörün arızalanma riskini en aza indirmek için, yükseltgenme sisteminden klor geri dönüşüm devresine TiO_2 tozu taşınımının, torba filtreler, vb. kullanarak en aza indirilmesi – bakınız 3.2.4.8 no’lu madde.
12. TiO_2 tozunun ve bitim işlemlerinden kaynaklanan sıvı atıklarda TiO_2 partikülleri deşarjının en aza indirilmesi – bakınız 3.2.3.4.8 ve 3.2.3.7 no’lu madde. Ayrıca aşağıda 14 (1) ve 15 (2) no’lu MET maddesine bakınız.
13. Enerji kullanımı büyük ölçüde son ürünün özelliklerine bağlı olmak üzere, toplam enerjinin çoğunluğunun bitim işlemleri bölümünde harcandığı (10 – 15 GJ/t TiO_2 pigmenti aralığında) dikkate alınarak, klorür prosesinde toplam enerji verimliliğini 17 – 25 GJ/t TiO_2 pigmenti aralığına yükseltmek (tam kapasitede çalıştırılan tesislerde). Müşteri spesifikasyonund son pigment ürününde daha ince tane boyu istenmesi halinde yaş işlem ve bitim işlemlerinde enerjinin artırılması gerekir – bakınız 3.2.3.3.1, 3.2.3.7, 3.2.4.12, 3.3.2.9 ve 3.3.3.2.1 no’lu madde.

14. MET'in uygulanmasıyla ilişkili havaya verilen toplam emisyon seviyeleri:

1) Toz/partikül madde	0,1 – 0,2 kg/t TiO ₂ pigmenti
2) SO ₂	1,3 – 1,7 kg/t TiO ₂ pigmenti
3) HCl	0,03 – 0,1 kg/t TiO ₂ pigmenti

15. MET'in uygulanmasıyla ilişkili suya verilen toplam emisyon seviyeleri:

1) Hidroklorik asit	10 – 14 kg/t TiO ₂ pigmenti
2) Klorürler	38 – 330 kg/t TiO ₂ pigmenti*
3) Askıda katı maddeler	0,5 – 2,5 kg/t TiO ₂ pigmenti
4) Demir bileşikleri	0,01 – 0,6 kg/t TiO ₂ pigmenti

(*) Klorürler için, yerel düzeyde, alıcı su ortamının ve kullanılan hammaddelerin absorpsiyon kapasitesi dikkate alınmalıdır.

Bildirilen verilerin yetersiz olmasından dolayı, Hg, Cd, V, Zn, Cr, Pb, Ni, Cu, As, Ti ve Mn emisyonlarının azaltılmasıyla ilişkili herhangi bir özel teknik belirlenmemiştir.

3.5.2 Sülfat prosesi yolu

1. Örneğin yaşam döngüsü değerlendirmesi (LCA) mülahazaları ve tesis yeteneklerine göre temel hammadde seçimi yapıldıktan sonra, hammadde ve enerji tüketimini ayrıca, atık üretimini azaltmak için, uygulanabilir en düşük seviyede zararlı katışkı içeren hammadde seçilmesi ve kullanılması. Maliyet etkin olmaları ve düşük çevresel etki ve TiO₂ tesisi sahasında enerjinin ve diğer yenilenebilir olmayan kaynakların etkin kullanımını sağlamaları koşuluyla titanyum cürufu ve ilmenit ayrı ayrı veya harman olarak seçilebilir ve kullanılabilir – bakınız 3.3.2.1, 3.3.3.1.1 ve 3.3.4.1 no'lu madde.

Bu MET'in uygulanması, TiO₂ tesis sahası öncülündeki çevresel etkilerle (cevher madenciliği ve iyileştirme) ilgilidir, bu nedenle, bir bütün olarak daha yüksek genel çevre koruma seviyesi elde etmek için, her bir TiO₂ hammadde seçiminde entegre yaklaşım ve iyi sanayi uygulaması uygulanmalıdır – bakınız 3.4.5 no'lu madde.

2. TiO₂ hammaddesi temin, taşıma, alım ve depolamasının, öğütme ve işleme öncesi hammaddenin kurutulması ihtiyacını önlemek için düşük nem içeriği korunacak şekilde yönetimi – bakınız 3.3.4.2 no'lu madde.
3. Cevherin taşınması, kurutulması ve öğütülmesinden kaynaklanan toz emisyonlarının, uygun filtre bezi malzemeli yüksek bütünlüklü torba filtreler ve toz kayıplarının kontrolüne yönelik bir bakım rutini kullanarak en aza indirilmesi – bakınız 3.3.3.3.1 ve 3.3.4.2 no'lu madde. Ayrıca aşağıda 18 (1) no'lu MET maddesine bakınız.
4. Ayırıştırma verimliliğini en yüksek seviyeye çıkarmak için cevherin en uygun boyda öğütülmesi – bakınız 3.3.4.2 no'lu madde.
5. Hammadde olarak ilmenit kullanıldığında sürekli ayırıştırmanın daha uygulanabilir olduğu ve sanayide maksimum verimlilik için kesikli prosesin optimize edilmesi konusunda büyük deneyim bulunduğu akılda tutularak cevherin hem kesikli hem sürekli ayırıştırması kullanılabilir – bakınız 3.3.4.3 no'lu madde.

6. Kükürt emisyonlarını azaltmak ve tesis sahası ardılında yan ürünler olarak kullanılabilir kükürt bileşiklerini üretmek için ayrıştırıcı atık gazlarının işleme tabi tutulması – bakınız 3.3.3.3.2 ve 3.3.4.10.1 no’lu madde.
Ayrıca aşağıda 18 (2) no’lu MET maddesine bakınız.
7. Ayrıştırıcı çözeltisinde demir iyonlarının demir iyonlarına indirgenmesinde, çözeltinin krom veya nikel gibi ağır metallerle kontaminasyonunu önlemek için uygun nitelikte hurda demir kullanılması. Hurda yüzeyinde kir, yağ, gres ve diğer bulaşkanlar bulunmamalıdır – bakınız 3.3.2.3 ve 3.3.4.4. no’lu madde.
8. İlmenit bazlı hammaddelerin işlenmesinde, ardıl kullanımlar için prosesten giderimini optimize etmek üzere, sulu demir sülfatın (demir sülfat heptahidrat) kristalleştirilmesi ve ayrılması amacıyla kesikli veya sürekli sistem uygulanması – bakınız 3.3.4.5 no’lu madde.
9. Titanil sülfatın hidrolizi ve TiO_2 hidrat çöktürmesinde, kalsinatör deşarjının uyumlu tane boyu dağılımını sağlamak için çekirdek üretim sistemi uygulanması – bakınız 3.3.4.6 no’lu madde.
10. Ana çözeltiden (güçlü asit) titanyum dioksit hidratının filtrasyonunda, yıkanmasından önce filtre kekinden seyreltilmemiş güçlü asidi maksimum miktarda ayırmak için, güçlü ve zayıf asidin en etkin şekilde ayrılmasını sağlayan bir sistem kullanılması – bakınız 3.3.4.7 no’lu madde.
11. Kullanılmış arhidrolitik (güçlü) sülfürik asidin kullanımına yönelik olarak asid nötralizasyonunu kullanırken, kullanılabilir alçı ürünlerinin üretimini optimize ederek, bertaraf için gönderilen malzeme miktarının en aza indirilmesi – bakınız 3.3.3.2.1, 3.3.4.11, 3.3.4.11.2 ve 3.3.4.12 no’lu madde.
12. Kullanılmış asidin, titanyum cevherinin ayrıştırılması veya diğer eş ürünlerin (yaş fosforik asit, gübre, çimento katkı maddesi) imalatı için TiO_2 tesis sahasında veya saha dışında yeniden yoğunlaştırıldığı ve yeniden kullanıldığı durumlarda, sülfürik asit derişimi ve tuz kavrulması için enerji tüketimi en aza indirilirken, asit geri dönüşüm devresinde birikmelerini önlemek için konsantre asidin metal sülfat içeriğinin minimum seviyeye indirilmesi – bakınız 3.3.3.2.1, 3.3.4.11, 3.3.4.11.1, 3.3.4.12 ve 3.3.4.13 no’lu madde.
13. Enerji tasarrufu amacıyla fırınlarda kalsinasyon ve sıcak atık gaz geri dönüşümü öncesinde, TiO_2 pigmentlerinin kalitesinden ödün vermeden enerji kullanımını en aza indiren, basınçlı filtre gibi kalsinasyon sistemleri kullanılması – bakınız 3.3.4.7 ve 3.3.4.8 no’lu madde.
14. Kalsinatör atık gazı işleminde, genelde toz ve SO_3 aerosolü elektrostatik çöktürücülerle giderilirken, gazın SO_2 bileşeninin katalitik olarak SO_3 ’e yükseltildiği ve daha sonra geri dönüşümü sağlanan sülfürik asit oluşturmak üzere absorbe edildiği sistemin uygulanması – bakınız 3.3.3.3.5, 3.3.4.8 ve 3.3.4.10.2 no’lu madde. Ayrıca aşağıda 18 (2) no’lu MET maddesine bakınız.
15. Tamamı sülfat prosesi ile TiO_2 imalatında muhtemel eş ürünleri oluşturan demir sülfat, demir iyon sülfat, demir oksit ve diğer sulu demir sülfatla ilgili ürünler ayrıca, yeniden yoğunlaştırılmış sülfürik asit ve alçı geri kazanım ve üretiminin desteklenmesi – bakınız 3.3.4.12 no’lu madde.
16. TiO_2 tozunun ve bitim işlemlerinden kaynaklanan sıvı atıklarda TiO_2 partikülleri deşarjının en aza indirilmesi – bakınız 3.3.3.3.6, 3.3.3.4 ve 3.3.4.9 no’lu madde.
Ayrıca aşağıda 18 (1) ve 19 (2) no’lu MET maddesine bakınız.

17. Sülfat prosesinde toplam enerji verimliliğinin 23 – 41 GJ/t TiO₂ pigmenti aralığına (tam kapasitede çalıştırılan tesislerde) (bakınız 3.3.3.2.1, 3.3.4.11 ve 3.3.4.13 no'lu madde) ve buradan aşağıdaki aralıklara yükseltilmesi:

- 1) Sülfürik asit nötralizasyonunu içeren proste 23 – 29 GJ/t TiO₂ pigmenti
- 2) Sülfürik asit yeniden yoğunlaştırılmasını içeren proste 33 – 41 GJ/t TiO₂ pigmenti.

Asit nötralizasyonu ve/veya asit yeniden yoğunlaştırılması için AB TiO₂ sanayisi genelinde kullanılan farklı sistem kombinasyonları dikkate alındığında, yukarıda 1) ve 2) no'lu maddede belirtilen uç aralıklar yalnızca ilgili TiO₂ tesisindeki toplam enerji verimliliğinin tahmini için gösterge seviyeler olarak geçerli olmaktadır.

Ayrıca, son işlem bölümünün toplam enerjinin büyük bölümünü (10 – 15 GJ/t TiO₂ pigmenti aralığında) kullandığı ve enerji kullanımının büyük ölçüde son ürünün özelliklerine bağlı olduğu unutulmamalıdır. Müşteri spesifikasyonund son pigment ürününde daha ince tane boyu istenmesi halinde bitirme işlemlerinde enerjinin artırılması gerekir.

Sıvı atık akımlarından artan sülfat giderimi, daha yüksek enerji kullanımını gerektirmektedir.

18. MET'in uygulanmasıyla ilişkili havaya verilen toplam emisyon seviyeleri (sülfat prosesine dayalı titanyum dioksit tesisinin tüm muhtemel konfigürasyonlarında):

1) Toz/partikül madde	0,004 – 0,45 kg/t TiO ₂ pigmenti <5 – 20 mg/Nm ³
2) SO ₂	1,0 – 6,0 kg/t TiO ₂ pigmenti
3) NO ₂	kalsinatör NO _x emisyonları izlemesi*
4) H ₂ S	0,003 – 0,05 kg/t TiO ₂ pigmenti

(*) Bu sanayide herhangi bir birincil önlem uygulandığına dair kanıt yoktur. NO_x izlemesi, gelecekteki işlemlere ilişkin temelin bulunmasına yardımcı olabilecektir.

19. MET'in uygulanmasıyla ilişkili suya verilen toplam emisyon seviyeleri (sülfat prosesine dayalı titanyum dioksit tesisinin tüm muhtemel konfigürasyonlarında):

1) SO ₄ toplamı	100 – 550 kg/t TiO ₂ pigmenti
2) Askıda katı maddeler	1,0 – 40 kg/t TiO ₂ pigmenti
3) Demir bileşikler (Fe)	0,3 – 125 kg/t TiO ₂ pigmenti
4) Cıva (Hg)	0,32 mg – 1,5 g/t TiO ₂ pigmenti
5) Kadmiyum (Cd)	1,0 mg – 2,0 g/t TiO ₂ pigmenti

Bildirilen verilerin yetersiz olmasından dolayı, V, Zn, Cr, Pb, Ni, Cu, As, Ti ve Mn için herhangi bir MET ile ilişkili emisyon seviyeleri (MET-İES) belirlenmemiştir.

4 KARBON SİYAHİ

4.1 Genel bilgiler

4.1.1 Karbon siyahı sanayisi

Dünya karbon siyahı tüketiminin yaklaşık %65'i, araç lastiği ve araç lastiği ürünleri üretiminde kullanılmaktadır. Yaklaşık %30'u ise, hortum, kayış, mekanik ve kalıplı ürünler, ayakkabı ve diğer kullanımlar gibi kauçuk ürünlere gitmekte, geriye kalan bölümü ise plastik, matbaa mürekkebi, boya, kağıt ve çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır [13, EIPPCB, 2000].

Karbon siyahı tüketiminde uzun vadeli büyümenin yılda yaklaşık %1-2 olmak üzere kauçuk sanayisine oldukça paralel seyretmesi beklenmektedir [13, EIPPCB, 2000], [47, InfoMil, 2002].

Bu görece düşük yüzde - otomotive sanayisinin üretim rekorlarıyla karşılaştırıldığında - araç lastiklerinin hizmet ömrünün sürekli iyileşmesinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, karbon siyahı kullanan diğer ürünlerin büyüme oranı daha belirgindir [47, InfoMil, 2002]. Bu büyüme çizgisinin etrafındaki değişiklikler, enerji maliyetine ve “yeşil” lastik üretimi için karbon siyahının yerini kısmen silikanın alması dahil çevre konularına bağlı olacaktır [13, EIPPCB, 2000].

Günümüzde, küresel kurulu güç, dünya genelinde yaklaşık yılda altı milyon ton karbon siyahı talebi ile yaklaşık yılda sekiz milyon tondur. Bu miktar 35 ülkede kurulu 150'den fazla karbon siyahı tesisi tarafından üretilmektedir [47, InfoMil, 2002]. En önemli bölgeleri kuzey Amerika, batı ve doğu Avrupa ve Asya oluştururken, güney Amerika, Afrika ve Avustralya, ölçeğin alt ucunda kalmaktadır.

Karbon ailesinin bir üyesi olarak, karbon siyahı, en önemli fark kütle yoğunluğu olmak üzere, birçok yönden diğer karbon bazlı malzemelerden farklıdır. Bu özelliği, karbon siyahı üretim tesislerinin mümkün olduğunca tüketicilere yakın kurulmasına yol açmıştır zira, karbon siyahı hammaddesiyle karşılaştırıldığında, karbon siyahının taşıma maliyetleri oldukça yüksektir. Sonuç olarak, karbon siyahı tesisleri, dünyanın sanayinin bu malzemeye ihtiyaç duyan başlıca bölümlerinin bulunduğu kısımlarında toplanmıştır.

Coğrafi bölgeler itibariyle karbon siyahı üretim kapasitesi (1996), Tablo 4.1'de verilmektedir.

Ülke veya bölge	Kapasite, kt/yıl
Kuzey Amerika	1815
Batı Avrupa	1310
Doğu Avrupa	1545
Asya	2630
Güney Amerika	480
Afrika, Avustralya	185
Toplam	7965

Tablo 4.1 Karbon siyahı üretim kapasitesi (1996) [47, InfoMil, 2002]

Karbon siyahı çoğunlukla kauçuk ürünlerinde - esas olarak araç lastikleri - kullanıldığından, çoğu karbon siyahı üretim tesisi, büyük lastik ve otomotiv sanayisi bulunan ülkelerde yer almaktadır.

Tablo 4.2'de, batı Avrupa tesislerinin karbon siyahı kapasitesi ve sayısı verilmektedir.

Ülke	Kapasite, kt/yıl	Tesis sayısı	Yer
Almanya	365	3	Dortmund, Hannover, Hürth-Kalscheuren
Fransa	305	3	Berre L'etang, Lillebonne, Ambes
İtalya	245	3	Ravenna, Ravenna, S. Martino di Trecate
Birleşik Krallık	210	2	Stanlow/Ellesmere Avonmouth
Hollanda	155	2	Rozenburg Botlek – Rotterdam
İspanya	120	2	Puerto de Zierbenna Santander
İsveç	40	1	Malmö
Belçika	10	1	Willebroek
Portekiz	35	1	Sines
Çek Cumhuriyeti	75	1	Valasske-Mezirici
Macaristan	70	1	Tiszaujvaros
Polonya	45	2	Jaslo, Gliwice
AB-25 Toplamı	1675	22	
Romanya	30	1	Pitesti
Hırvatistan	40	1	Kutina
Avrupa toplam	1745	24	

Tablo 4.2 Karbon siyahı üretimi: Avrupa tesis kapasitesi, sayısı ve yerleri [47, InfoMil, 2002]

Otomotiv ve lastik sanayilerinin modernleştirilmesi ve bir yerde toplanmasını, karbon siyahı sanayisinin birleştirilmesi izlemiştir. Bunun sonucunda, 1980’de dünya çapında faaliyetleri bulunan beş büyük ABD merkezli üreticiden yalnızca iki şirket (Tablo 4.3’te verilen listenin 1. ve 3. sırasında bulunan şirketler) ayakta kalmıştır – Tablo 4.3’te 2. sırada yer alan Almanya merkezli şirket ise üçüncü en büyük üreticidir. Kapasiteleri 200 kt/yıl’ın üzerinde olan yerel üreticilerle birlikte bu üç küresel şirket, Tablo 4.3’te verilmektedir.

Şirket adı/Ülke*	Tesis sayısı	Tahmini kapasite, kt/yıl	Kapasite payı, %
1. Şirket 1/ ABD	26	1725	22
2. Şirket 2/ Almanya	15	1163	15
3. Şirket 3/ ABD	12	1100	14
4. Şirket 4/ ABD	3	270	4
5. Şirket 5/ ABD	3	245	3
6. Şirket 6/ Japonya	3	230	3
7. Şirket 7/ ABD	3	200	3
Büyük 7 Toplamı	65	4933	64
Diğer Toplamı	88	3060	36
Toplam Dünya	153	~8000	100
* Hisselerin en az %50’sinin şirket kontrolünde olması halinde tesis ve kapasitelerine yer verilmektedir.			

Tablo 4.3 Başlıca dünya karbon siyahı üreticileri [47, InfoMil, 2002]

Tablo 4.3’te, listelenen yedi büyük üreticinin, bunların arasında üç en büyük küresel üreticinin payı %51 olmak üzere, toplam dünya kapasitesinin %64’ünü karşıladığını göstermektedir. Üç lider şirket yalnızca kauçuk sınıflarının değil aynı zamanda, dünya genelinde pigment ve özel siyahların lider üreticileri konumundadır.

4.1.2 Karbon siyahı uygulamaları

Karbon siyahı bu yüzyılın başına kadar özellikle pigment olarak kullanılmış olsa da karbon siyahının aktif kauçuk dolgu maddesi olarak kullanımı, yeni hızla büyüyen bir uygulamanın başlangıç noktasını oluşturmıştır. Araç lastiği üretiminde, karbon siyahı dolgulu lastik tırtıllarının, çinko oksit dolgulu olanlara göre bariz şekilde daha yüksek aşınma direncine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu keşif, motorlu taşıtların artan kullanımıyla birlikte, kauçuk dolgu maddesi olarak karbon siyahının günümüzdeki önemi için temel olmuştur. Bugün, kauçuk dolgu maddesi olarak en az farklı sınıf karbon siyahı kullanılmakta ve bu sınıfların yaklaşık 80'inin kullanımı pigment veya özel uygulamalardadır [47, InfoMil, 2002]. Tablo 4.4'te, karbon siyahının uygulama alanları sunulmaktadır.

Kauçuk sanayisi	%	Kauçuk dışı sanayi	%
Kauçuk toplamı	90	Kauçuk dışı toplam	10
Araç lastikleri	72	Matbaa mürekkepleri	30
Mekanik kauçuk ürünleri	28	Plastik	36
		Kaplamalar/ Boyalar	9
Toplam	100	Kağıt	4
		Diğer	21
		Toplam	100

Tablo 4.4 Uygulama alanlarına göre toplam karbon siyahı satışlarının dağılımı [47, InfoMil, 2002]

Tüm karbon siyahı satışlarının yaklaşık %90'ı, kauçuk sanayisine gerçekleşmektedir [47, InfoMil, 2002]. Bununla beraber, karbon siyahının büyük bölümü araç lastiği sanayisine satılsa da karbon siyahı aynı zamanda, genelde mekanik kauçuk ürünlerinin üretiminde başlıca bileşen olarak otomotiv ve kauçuk sanayilerinde kullanılmaktadır. Bu nedenle, karbon siyahı üretimi büyük oranda otomotive sanayisindeki gelişmelere bağlıdır.

Karbon siyahı satışlarının geriye kalan %10'luk kısmı, kauçuk dışı sanayiye gerçekleşmektedir. Karbon siyahı, baskı sanayisi (matbaa mürekkepleri için pigment siyahları) ve plastik sanayisinde kullanılmaktadır. Toplam pigment siyahı satışlarının her birinin yaklaşık üçte biri, bu sektörleredir. Özellikle daha pahalı, ince tane boyuna sahip karbon siyahlarına ilişkin bir diğer önemli uygulama, üretimin yaklaşık %9'unu oluşturan siyah kaplama/boya üretimindedir. Bunu, yaklaşık %4'ü oluşturan kağıt sanayisi izlemektedir. Diğer kauçuk dışı alanları ise örneğin, elektrot imalatı ve metal oksit indirgenmesi oluşturmaktadır. Bu uygulamalar birlikte, toplam kauçuk dışı karbon siyahı satışlarında yaklaşık %21'lik paya sahiptir.

Üretilen karbon siyahının yaklaşık %90'ı, araç lastiği, borular, taşıyıcı bantlar, kablolar, kauçuk profiller ve diğer kauçuk ürünlerinde takviye dolgusu olarak kauçuk sanayisi tarafından kullanılmaktadır. Fırın siyahları çoğunlukla kauçuk işlemede kullanılmaktadır. İnce tane boyuna sahip karbon siyahları (takviye siyahları), yüksek aşınma direncine sahip kauçuk karışımlarının (örneğin, lastik tırtılı) üretiminde kullanılmaktadır. Daha kaba karbon siyahları (yarı takviye siyahları), düşük ısı birikimi ve dinamik gerilmede kalıcı deformasyona karşı direnç gerektiren kauçuk karışımlarında (örneğin gövde (carcass) bileşikler, ekipman montajları ve sızdırmazlık elemanları) kullanılmaktadır. Aşırı kaba karbon siyahları (takviye dışı siyahlar), yüksek esneklik ve iyi ekstrüzyon özelliklerine sahip karışımlara eklenmektedir.

Nicel olarak, pigment siyahları büyük ölçüde kauçuk siyahlarından daha az önemlidir. Pigment siyahları, matbaa mürekkepleri, renklendirici plastikler, fiber, lake, kaplama ve kağıt imalatında kullanılmaktadır. Yükseltgenmiş karbon siyahları sık sık matbaa mürekkebi ve kaplama sanayisinde kullanılmaktadır. Koyu renkli gaz siyahları, lake ve kaplamalarda hakim olmayı sürdürse de fırın siyahları plastik, kaplama ve matbaa mürekkeplerinde giderek daha önemli hale gelmeye başlamaktadır. Takviye dolguları ve pigmentler olarak iki ana kullanım alanı yanında, kuru hücre, elektrot ve karbon fırça imalatı için elektrik sanayisinde küçük miktarlarda karbon siyahı kullanılmaktadır. Özel siyahlar, plastiklere antistatik veya elektrik iletkenliği özellikleri kazandırmak için kullanılmaktadır. Bir diğer uygulama, poliolefinlerin UV stabilizasyonudur.

4.2 Uygulanan proses ve teknikler

4.2.1 Giriş

“Karbon siyahı” terimi bir grup, titizlikle kontrol edilen koşullarda üretilen, iyi tanımlanmış, endüstriyel olarak imal edilen ürün için kullanılmaktadır. Her bir karbon siyahı sınıfının fizikokimyasal özellikleri, dar spesifikasyonlar dahilinde tutulmaktadır. Karbon siyahı, son derece küçük partiküllere sahip, oldukça dağıntık elemental karbon formudur. Hammadde ve üretim proseslerine bağlı olarak, karbon siyahı aynı zamanda kimyasal olarak bağlı hidrojen, oksijen, azot ve kükürt içermektedir.

Mükemmel pigmentleşme özellikleri ve özellikle hafif stabilite ve üniversal çözünmezliği nedeniyle, karbon siyahı, ilk zamanlardan bu yana siyah pigment olarak kullanılmıştır. Bu amaçla, yağ, katıyağlar veya reçineli malzemeler yakılarak elde edilmiştir (bakınız 4.2.2 no’lu madde). Alev, soğuk yüzeyli alev tepmesi siyahında (impingement black) söndürülmekte veya karbon siyahının çökeldiği özel baca “lamba siyahı”nda (lamp black) soğutulmaktadır. Günümüzde, karbon siyahının çeşitli üretim proseslerinde her iki yöntem de kullanılmaya devam etmektedir (bakınız 4.2.3 no’lu madde).

Hammadde olarak doğal gaz kullanarak alev tepmesi siyahları elde etme prosesi olan kanal siyahı (channel black) prosesi, 19. yüzyılın sonlarından bu yana ABD’de kullanılmıştır. Bu proses ekonomik ve çevresel mülahazalarla artık terk edilmiştir. Alev tepmesi siyahlarının üretimine yönelik benzer bir proses, ‘gaz siyahı (gas black) prosesi bugün hala kullanılmaktadır (bakınız 4.2.3.2 no’lu madde).

Artan karbon siyahı talebi, yeni üretim proseslerini doğurmuştur. Günümüzde en önemli proses, fırın siyahı prosesisidir (bakınız 4.2.3.1 no’lu madde). ABD’de 1930’larda geliştirilen ve 1950’lerde büyük ölçüde iyileştirilen fırın siyahı prosesi, titizlikle kontrol edilen koşullarda çeşitli karbon siyahı sınıflarının üretimine olanak tanıyan sürekli prosestir. Günümüzde, neredeyse tüm kauçuk sınıfları ve pigment sınıfı karbon siyahlarının önemli bir bölümü, fırın siyahı prosesiyle üretilmektedir. Bununla beraber, özel ürünlerin üretiminde gaz siyahı, lamba siyahı, termal siyahı ve asetilen siyahı prosesleri gibi diğer prosesler hala kullanılmaktadır. Bu prosesler, 4.2.3.2 ila 4.2.3.5 no’lu maddelerde daha ayrıntılı ele alınmaktadır.

Aşağıdaki bölümlerde ayrıntılı olarak, yaygın olarak kullanılan hammaddelerden (4.2.2 no’lu madde) başlayarak karbon siyahı üretim sırası, çeşitli üretim prosesleri (4.2.3 no’lu madde) ve tüm üretim proseslerinde ortak olan yükseltgenme artişlem prosesi (4.2.4 no’lu madde) sunulmaktadır.

4.2.2 Hammadde

Buharlaştırılabilen gaz veya sıvı hidrokarbon karışımları, karbon siyahının endüstriyel üretimi için tercih edilebilir olan hammaddeleri temsil etmektedir. Alifatik hidrokarbonlar, aromatik hidrokarbonlara göre daha az verimli olduğundan, esas olarak aromatik hidrokarbonlar kullanılmaktadır. İkame olmamış çok çekirdekli 3-4 halkalı bileşikler en iyi verimi vermektedir [47, InfoMil, 2002].

Bu bileşiklerdeki zengin maddeleri kömür katranı yağlarının veya petrol arıtımı ya da naftadan etilen üretiminden elde edilen petrokimya yağlarının belli bölümleridir (aromatik derişintiler ve proliz yağları). Çeşitli maddelerin karışımları olan bu aromatik yağlar, bugün en önemli hammaddedir. Petrokimya bazlı yağ baskındır. Tipik bir petrokimya yağının aromatik bölümü %10 - 15 monosiklik, %50 - 60 bisiklik, %25 - 35 trisiklik ve %5 - 10 tetrasiklik aromatiklerden oluşmaktadır [47, InfoMil, 2002].

Bir hammaddenin kalitesini belirleyen önemli özellikler, elemental analizle belirlenen C/H oranı ile yoğunluk veya orta kaynama noktası ya da yoğunluk ve viskoziteden hesaplanan BMCI’dır (Bureau of Mines Correlation Index).

Hem C/H oranı hem BMCI değerleri, aromatiklik, dolayısıyla beklenen verimle ilgili bazı bilgiler vermektedir. Diğer özellikler ise viskozite, akma sıcaklığı, katılaşma sıcaklığı, alkali metal içeriği (karbon siyahı yapısı üzerindeki etkisinden dolayı) ve kükürt içeriğidir.

Geçmişte kanal siyahlarının üretiminde çoğunlukla kullanılan hammadde olan doğal gaz, ekonomik nedenlerle önemini yitirmiştir. Bununla beraber, bazı durumlarda diğer gazlar ve yağlar kullanılsa da doğal gaz fırın siyahı prosesinde hala en önemli ikincil hammaddedir. “İkincil hammadde” terimi, karbon siyahı için ana karbon kaynağı olarak birincil hammadde arasında daha kolay ayırım yapmak amacıyla kullanılmaktadır. Bu bölümün geri kalan kısımlarında, birincil hammadde ile ikincil hammadde arasında pratik bir ayırım yapılacaktır. “Yakıt” terimi, reaktör dışı yanma prosesleri için kullanılacaktır. Birçok patentte, oksijen veya oksijenle zenginleştirilmiş hava ile birlikte, geri dönüşümü sağlanmış kuyruk gazı da ikincil hammadde olarak önerilmiştir ancak, herhangi bir ticari önem kazanmamıştır. Ayrıca, yüksek fiyatından dolayı asetilen yalnızca oldukça özel iletkenlik siyahları (örneğin, kuru hücreli akülerde kullanılmaktadır) üretimi için hammadde olarak kullanılmaktadır.

Karbon siyahı üretiminde kullanılan hammaddenin kükürt içeriği, Avrupa karbon siyahı tesislerinin çevresel etkisinin değerlendirilmesinde kilit önemdedir [47, InfoMil, 2002]. Avrupa ve ABD karbon siyahı tesislerinde kullanılan hammaddenin izin verilen yıllık ortalama kükürt (S) seviyeleri, Tablo 4.5’te verilmektedir.

Bölge	Tesis(ler)	Kükürt (S) içeriği	Emtia	Özel
Kuzey Amerika	1	%4,5’e kadar	x	
Kuzey Amerika	2	%4,5’e kadar	x	
Kuzey Amerika	3, 5, 7	%4,00	x	
Kuzey Amerika	4, 6, 9	% 4,00	x	x
Kuzey Amerika(*)	8	%4,00	x	
Kuzey Amerika	10	%3,70	x	
Kuzey Amerika	11	%3,60	x	
Kuzey Amerika	12	%3,50	x	
Kuzey Amerika	13, 14, 15, 16, 17	%3,00	x	
Kuzey Amerika	18	%3,00	x	x
Kuzey Amerika	19	%2,50	x	x
Kuzey Amerika	20	%2,50	x	
Kuzey Amerika	21	%1,80	x	x
Avrupa	a, b	%3,00	x	
Avrupa	c	%2,80	x	
Avrupa	d	%2,50	x	x
Avrupa	e	%2,50	x	
Avrupa	f	%2,20	x	x
Avrupa	g, j	%2,00	x	
Avrupa	h, i	%2,00	x	x
Avrupa	k	%1,80	x	
Avrupa	l, m	%1,70	x	
Avrupa	n	%1,50	x	
Avrupa	o	%1,50	x	x
Avrupa	p	%1,00	x	
Avrupa	q	%1,00	x	x
Avrupa	r	%0,80	x	x
Avrupa	s	%0,70	x	
Avrupa	t	%0,60	x	

(*) %75 kullanımda %6

Tablo 4.5 Kuzey Amerika ve Avrupa karbon siyahı tesisleri izin verilen kükürt (S) seviyeleri [47, InfoMil, 2002]

4.2.3 Üretim prosesleri

En önemli üretim prosesleri Tablo 4.6’da özetlenmektedir. Genelde, prosesler iki gruba ayrılmaktadır: eksik veya kısmi yanma uygulanan prosesler; ısı parçalanmaya (proliz) dayalı prosesler [47, InfoMil, 2002]. Kısmi yanma prosesinden kaynaklanan karbon siyahının proliz yoluyla da oluştuğuna bakılırsa, bu adlandırma biraz yanıltıcı olmaktadır. İki proses, kısmi yanma proseslerinde havanın hammaddenin bir kısmını yakmak, dolayısıyla prolizi gerçekleştirmek için gereken enerjiyi üretmek için kullanılması, ısı parçalama prosesinde ise ısının harici olarak üretilip prosese verilmesiyle birbirinden ayrılmaktadır.

Kimyasal proses	İmalat prosesi	Küresel üretim yüzdesi	Hammadde
Kısmi yanma	Fırın siyahı prosesi	>%95	Petrokimya yağları, kömür katranı yağları ve doğal gaz
	Gaz siyahı prosesi	<%5	Kömür katranı yağları
	Kanal siyahı prosesi		Doğal gaz
	Lamba siyahı prosesi		Petrokimya/ kömür katranı yağları
Isıl parçalama	Termal siyahı prosesi		Doğal gaz, yağ
	Asetilen siyahı prosesi		Asetilen

Tablo 4.6 Karbon siyahı üretiminde kullanılan imalat prosesleri ve hammaddeler [47, InfoMil, 2002]

Mevcut durumda, fırın siyahı prosesi, en önemli üretim prosesidir. Bu proses, toplam dünya üretiminin %95’inden fazlasını oluşturmaktadır [47, InfoMil, 2002]. Fırın siyahı prosesinin çeşitli karbon siyahı sınıflarının imalatına olanak tanıyan esnekliği ve diğer proseslere göre daha ekonomik olması, bu prosesin avantajlarını oluşturmaktadır. Aşağıdaki karşılaştırmalar bunu belirgin olarak ortaya koymaktadır: benzer karbon siyahı sınıfları için, bir alevin üretim hızı kanal siyahı için yaklaşık 0,002 kg/s, gaz siyahı için yaklaşık 0,2 kg/s ve modern fırın siyahı reaktörü için yaklaşık 2000 kg/s’dir. Bazı fırın siyahı reaktörlerinin üretim hızları, 5000 kg/s’ye kadar çıkmaktadır.

Bununla beraber, daha avantajlı olan fırın siyahı prosesine rağmen, Tablo 4.6’da listelenen üretim prosesleri (artık kullanılmayan kanal siyahı prosesi dışında), fırın siyahı prosesi ile elde edilemeyen özel karbon siyahlarının üretiminde hala kullanımdadır.

4.2.3.1 Fırın siyahı prosesi

Son birkaç on yıllık dönemde, hızla genişleyen otomobil sanayisi, giderek daha çok sayıda, çeşitli özelliklere sahip araç lastiğine ihtiyaç duymuştur. Bu durum yalnızca yeni kauçuk sınıfları değil aynı zamanda, artan gelişmiş uygulama proseslerinin gerektirdiği yeni karbon siyahlarının geliştirilmesine ayrıca, yeni ve daha iyi bir imalat prosesi, fırın siyahı prosesinin geliştirilmesine yol açmıştır. Eski kanal siyahı prosesinin aksine, bu proses, kauçuk sanayisinin ihtiyaç duyduğu hemen hemen tüm karbon siyahı sınıflarının üretimine olanak tanımaktadır.

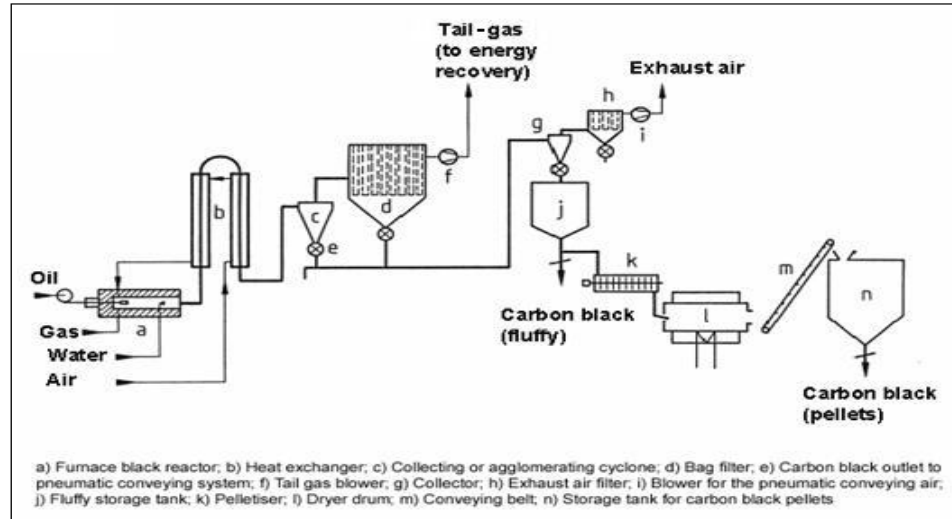
Fırın siyahı prosesi, 1920’lerde ABD’de geliştirilmiş ve o tarihten bu yana, büyük ölçüde iyileştirilmiştir. 1930’ların sonlarında, tüm girdiler titiz bir şekilde kontrol edilecek şekilde, kapalı reaktörlerde gerçekleştirilen tamamen sürekli proses olarak geliştirilmiştir.

Bir fırın siyahı tesisinin merkezinde, karbon siyahının oluşturulduğu fırın yer almaktadır. Birincil hammadde, genellikle atomize sprey olarak, ikincil hammaddenin (doğal gaz veya yağ) hava ile yakılması ile elde edilen yüksek enerji yoğunluklu yüksek sıcaklık bölgesine enjekte edilmektedir.

İkincil hammaddeye göre fazla olan oksijen, çoğu 1200 – 1900 °C’de karbon siyahı oluşturmak üzere prolize edilen birincil hammaddenin tam yanması için yeterli olmamaktadır.

Daha sonra, reaksiyon karışımı su ile söndürülerek, ısı eşanjörlerinde soğutulmaktadır ve bir filtre sistemi ile kuyruk gazından karbon siyahı toplanmaktadır.

Şekil 4.1’de, bir fırın siyahı üretim tesisinin şematik çizimi sunulmaktadır.



Şekil 4.1 Fırın siyahı prosesi [47, InfoMil, 2002]

Birincil hammadde, tercihen bir bölümü ortam sıcaklığına yakın sıcaklıkta kristalleşmeye başlayan petrokimya veya karbokimya ağır aromatik yağları, homojen karışımı korumak amacıyla, devridaim pompaları bulunan havaya açık, havalandırılan ve ısıtılan tanklarda depolanmaktadır. Birincil hammadde, atomizasyon için uygun viskozite elde etmek amacıyla 150 - 250 °C’ye ısıtıldığı bir ısı eşanjörüne giden ısıtılmış ve/veya yatılımlı borularla reaktöre pompalanmaktadır. Birincil hammaddeyi reaksiyon bölgesine uygulamak için çeşitli tiplerde püskürtme cihazları kullanılmaktadır.

Karbon siyahı yapısı, reaksiyon bölgesindeki alkali metal iyonlarının varlığından etkilenebildiğinden, sık sık yağ enjektöründeki yağa, alkali metal tuzları, tercihen potasyum tuzlarının sulu çözeltileri (örneğin, potasyum karbonat, hidroksit veya klorür) eklenmektedir. Alternatif olarak, yanma odasına ayrı olarak katkı maddeleri püskürtülebilmektedir. Özel durumlarda benzer şekilde, diğer katkı maddeleri, örneğin özgül yüzey alanını artıran alkalın toprak metal bileşikleri, uygulanmaktadır.

C-H bağlarını parçalamak için gereken enerji, belirli sınıflar için gereken reaksiyon sıcaklığını sağlayan hammadde tarafından temin edilmektedir. Doğal gaz, petrokimya yağları ve diğer gazlar, örneğin kok fırın gazı veya buharlaştırılmış sıvı petrol gazı, ikincil hammadde olarak kullanılabilir.

İkincil hammaddenin tipine bağlı olarak, hızlı ve tam yanma elde etmek için özel yakıcılar da kullanılmaktadır. Gereken hava ısı eşanjörlerinde, reaktörden çıkan gazları içeren sıcak karbon siyahı ile önceden ısıtılmaktadır. Bu, enerji tasarrufu sağlayarak, karbon siyahı verimini artırmaktadır. 500 – 700 °C ön ısıtma hava sıcaklıkları yaygındır.

Son teknoloji karbon siyahı tesisleri, tek yüksek performanslı reaktörden son ürün silosuna kadar, hat başına 20000 ton/yıl veya üzeri değerlere kadar çıkan ürün geçişleriyle birçok üretim hattı (veya ünitesi) kurmaktadır. Mevcut tasarım, kaliteyi, verimi ve her bir tesisin işletimini optimize etmektedir.

Modern fırın siyahı tesisleri reaktörleri, iç geometri, akış özellikleri ve yakıt ve hammaddenin verilme şekli bakımından büyük ölçüde değişiklik göstermektedir. Bununla beraber, reaktörlerin tamamı ortak olarak aynı temel proses adımlarına sahiptir: bir yanma odasında sıcak yanıcı gazların üretilmesi, hammaddenin enjekte edilmesi ve yanıcı gazlarla hızlı bir şekilde karıştırılması, yağın buharlaştırılması, reaksiyon bölgesinde prolize edilmesi ve reaksiyon karışımının, söndürme bölgesinde hızlı bir şekilde 500 – 800 °C'ye soğutulması.

Tüm reaktörler, gaz sızdırmaz metal mahfazalıdır. Reaksiyon bölgesi, genellikle yaklaşık 1800 °C sıcaklıklara dayanıklı bir alumina taban üzerinde seramik iç kaplama ile kaplıdır. Birçok söndürme konumu, reaktörün etkin reaksiyon hacminin ayarlanmasına olanak tanımaktadır. Bu, yüksek reaksiyon sıcaklığında karbon siyahının ortalama kalış süresinin değişmesini sağlamaktadır. Takviye siyahıları için tipik kalış süreleri, 10-100 ms'dir.

Çoğu fırın siyahı reaktörü, yatay olarak düzenlenmektedir. Özellikle belli yarı takviye siyahılarının üretiminde bazı düşey reaktörler kullanılmaktadır.

Karbon siyahlarının özellikleri, birincil hammadde, ikincil hammadde ve hava oranlarına bağlıdır, dolayısıyla dikkatli bir şekilde kontrol edilmek durumundadır. Karbon siyahının tane boyu genellikle, ikincil hammaddenin tam yanması için gereken miktara göre hava fazlasının artan miktarlarıyla birlikte düşmektedir. Hava fazlası, birincil hammadde ile reaksiyona girdiğinden, daha büyük miktarda hava daha yüksek yağ yanma oranlarını beraberinde getirerek, reaksiyon bölgesinde sıcaklıkların yükselmesiyle sonuçlanmaktadır. Sonuç olarak, çekirdeklenme hızı ve oluşan partikül sayısı artmakta ancak, her bir partikülün kütlesi ve toplam verim düşmektedir.

Karbon siyahı tipi ile birincil hammadde tipine bağlı olan verimler, bazı karbon siyahı tipleri için %40 ile 65 arasında değişmektedir [47, InfoMil, 2002]. Bariz biçimde kauçuk siyahlarından daha küçük tane boyuna sahip olan yüksek yüzel alanı pigment siyahları, daha düşük verim vermektedir (%10-30). Karbon siyahı kalitesini etkileyen diğer parametreleri, yağın enjekte edilme, atomizasyon ve yanma gazlarıyla karışma şekli, katkı maddelerinin tipi ve miktarı, havanın ön ısıtma sıcaklığı ve söndürme konumu oluşturmaktadır.

Karbon siyahı, yüksek reaksiyon sıcaklığında çevre gazlara temas ettiği sürece, karbon siyahı yüzeyinin kimyasal niteliğinin artan kalış süresiyle değişmesi için, karbon yüzeyinde birçok reaksiyon (örneğin, Boudouard reaksiyonu, su gaz reaksiyonu) gerçekleşmektedir. 900 °C'nin altındaki sıcaklıklara söndürüldüğünde, bu reaksiyonlar durmakta ve yüzey aktivitelerinin belli bir durumu donmaktadır. Topaklama ve kurutma koşullarının (bakınız aşağıda) değiştirilmesi, karbon siyahı yüzey özelliklerini daha fazla değiştirebilmektedir.

Bir reaktörden geçen toplam kütle, 2 - 25 t/s arasında değişebilmektedir. Bu, yüksek akım hızları (800 m/sn'ye kadar) ve yüksek sıcaklıklarda (1800 °C'ye kadar) gerçekleştirilse de modern yüksek performanslı refrakter kaplaması iki yıl veya daha uzun hizmet ömrüne sahip olabilmektedir. Metal reaktör mahfazaları çok daha uzun ömürlüdür. Reaktördeki indirgen ortam ve yüksek sıcaklıklardan dolayı, hacmen %30-50 su buharı, hacmen %30-50 azot ve hacmen %1-5 karbon dioksitten oluşan kuyruk gazı aynı zamanda, karbonmonoksit ve hidrojen gibi belli miktarda yanıcı gazlar içermektedir.

Ayrıca, bu gazlarda kükürt bileşikler (H₂S, CS₂ ve COS) ve azot bileşikler (HCN, NO_x, NH₃) kalıntıları bulunmaktadır. Bu bileşiklerin miktarı, hammadde bileşimi ve işleme koşullarına bağlı olmaktadır. Normalde yanıcı gazlar hacmen %6 - 12 karbonmonoksit, hacmen %6,5 - 14 hidrojen, küçük miktarlarda metan ve diğer hidrokarbonları içermektedir. Alt ısı değer, 1,7 ile 3,8 MJ/m³ arasındadır. Normalde gaz çevresel nedenlerle yakılmakta, gazın enerjisinin bir bölümü örneğin, kurutucu tamburların ısıtılması ve buhar ve/veya elektrik üretimi için kullanılmaktadır. Birçok tesiste, kuyruk gazının geriye kalan bölümü, bir alev bacası (flare) kullanılarak yakılmaktadır.

Tablo 4.17 ve Tablo 4.18'de, farklı Avrupa ve Kuzey Amerika karbon siyahı tesislerinde kuyruk gazının ana kullanım alanlarının genel görünümü verilmektedir.

Gaz ve reaktörden çıkan karbon siyahının karışımı, ters akışlı yanma havası ile ısı eşanjörlerinde 250 – 350 °C'ye soğutulur, toplama sistemine iletilmektedir. Geçmişte, elektroflokülatör ve siklonlar veya siklonlar ve filtrelerin bir kombinasyonu kullanılmıştır. Günümüzde, daha basit üniteler tercih edilmektedir. Genellikle, toplama sistemleri yalnızca, ters akışlı filtrelenmiş gaz veya pals jetleriyle periyodik olarak temizlenen çok hazneli yüksek performanslı tek bir torba filtreden oluşmaktadır. Bazı durumlarda, ısı eşanjörü ile filtre arasına bir aglomerasyon siklonu tesis edilmektedir.

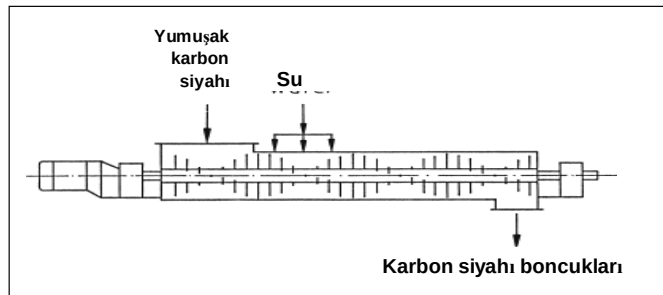
Üretim ünitesinin kapasitesine bağlı olarak, filtre birkaç yüz torba içerebilmekte, toplam filtre alanı birkaç bin metrekareye ulaşabilmektedir. Olağan filtre yükleri yaklaşık 0,2 – 0,4 m³.m⁻².min⁻¹'dir.

Filtrelenmiş gaz yaklaşık hacmen %30 - 50 su buharı içerdiğinden, yoğunlaşmayı önlemek için çoğu filtre, 200 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda çalışmaktadır. Batı ülkelerinde, filtrelenmiş atık gazdaki artık karbon siyahı içeriği, 100 mg/m³'ün altındadır. Filtreden çıkan yumuşak karbon siyahı pnömomatik olarak birinci depolama tankına aktarılmaktadır. Küçük miktarlardaki katı katışkılar (kumlar, örneğin, demir, pas veya kok partikülleri), miknatıslarla ve ayırıcılarla giderilmekte veya uygun bir tutarlılığa ulaşacak şekilde öğütülmektedir.

Yumuşak karbon siyahı, 20-60 g/l'lik son derece düşük kütle yoğunluğuna sahiptir. Taşımayı ve ileride müşteri tarafından işlemeyi kolaylaştırmak için, sıkıştırılmalıdır. Gaz giderme - karbon siyahının, gözenekli, havası alınan tamburlara verildiği proses - yoluyla yoğunlaştırma, en zayıf sıkıştırma şekli olup, karbon siyahının tozlu halini korumasını sağlamaktadır. Bu sıkıştırma şekli, kolay dağılabilirlik özelliğini koruması gereken belli pigment siyahları için kullanılmaktadır. Diğer pigment siyahları ve kauçuk siyahları, toplama yoluyla sıkıştırılmaktadır. İki proses kullanılmaktadır: kuru ve yaş toplama.

Kuru toplama, basit ve enerji tasarrufu sağlayan bir yöntem olsa da karbon siyahının her tipiyle çalışmamaktadır. Esas olarak, pigment siyahı için kullanılmaktadır. Kuru toplama, tozlu karbon siyahının, küçük küreler oluşturmak üzere döndürüldüğü döner tamburlarda gerçekleştirilmektedir.

Yaş toplama prosesi, kauçuk siyahlarının büyük bölümünde kullanılmaktadır. Karbon siyahı, su ve küçük miktarlarda katkı maddeleri (örneğin, melas, ligninosülfonat), özel topaklayıcılarda karıştırılmaktadır. Bu topaklayıcılar genellikle, ekseninde pimli şaftın 300 - 750 d/d'de döndüğü, yaklaşık 3 m uzunluğunda ve 0,7 - 1 m çapında bir yatay silindirden oluşmaktadır. Yaş toplama prosesinde kullanılan toplama makinesi, Şekil 4.2'de gösterilmektedir.

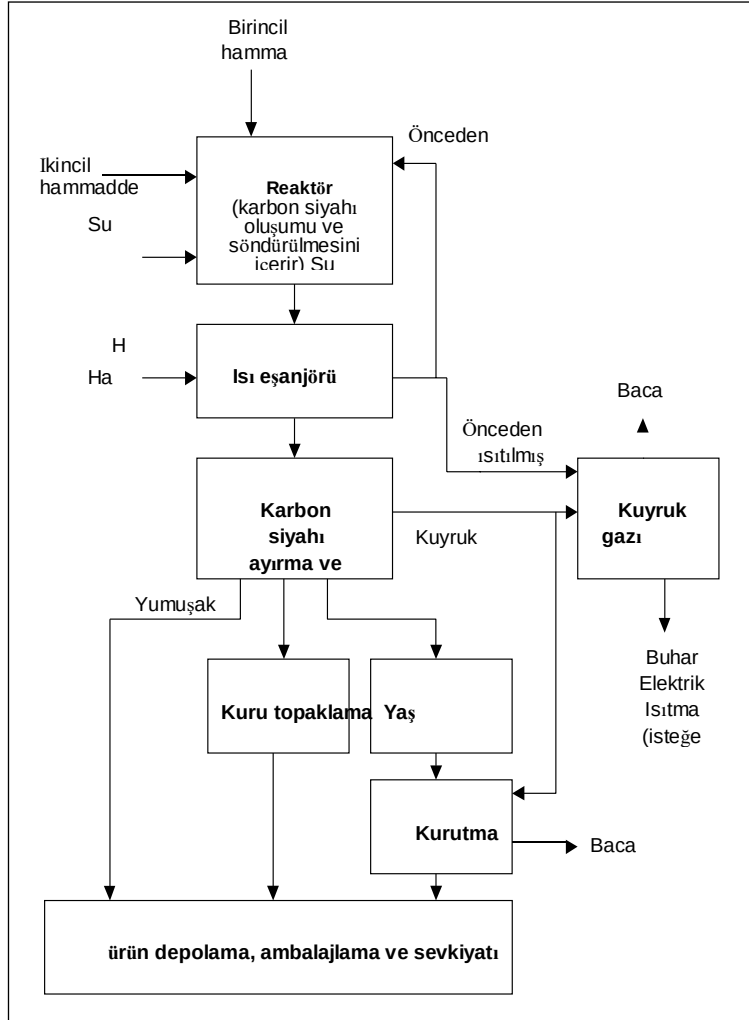


Şekil 4.2 Yaş toplama prosesinde kullanılan toplama makinesi
[47, InfoMil, 2002]

Yaş toplama prosesi sırasında, içinde çözünen toplama maddelerini içeren su, püskürtme nozulları yoluyla enjekte edilmektedir. Topaklanan malzemenin yoğunluğu, orijinal karbon siyahının yoğunluğunun yaklaşık 10 katıdır. Topak kırılma dayanımı ve kauçuğun bazı uygulama özellikleri, toplama maddesinin tipi ve miktarından etkilenebilmektedir. Topakların boyu yaklaşık 1 - 2 mm'dir. Toplama makinesinden çıkan karbon siyahı, yaklaşık ağırlıkça %50 su içermektedir. Karbon siyahı, çeşitli yollarla kurutucu tamburlarda kurutulmaktadır.

Kuyruk gazı yakılması yoluyla dolaylı ısıtma, en yaygın yöntemdir. Kurutma sıcaklıkları, genellikle 150 - 250 °C, karbon siyahı özelliklerinin daha fazla değiştirilmesini sağlamaktadır. Kurutulan karbon siyahı, taşıyıcı bantlar ve asansörlerle depolama tankı veya paketleme istasyonuna taşınmaktadır. Yaş toplanan karbon siyahlarının kütle yoğunlukları, 250 - 550 g/l arasındadır.

Komple fırın siyahı prosesini gösteren bir akış şeması, Şekil 4.3'te sunulmaktadır.

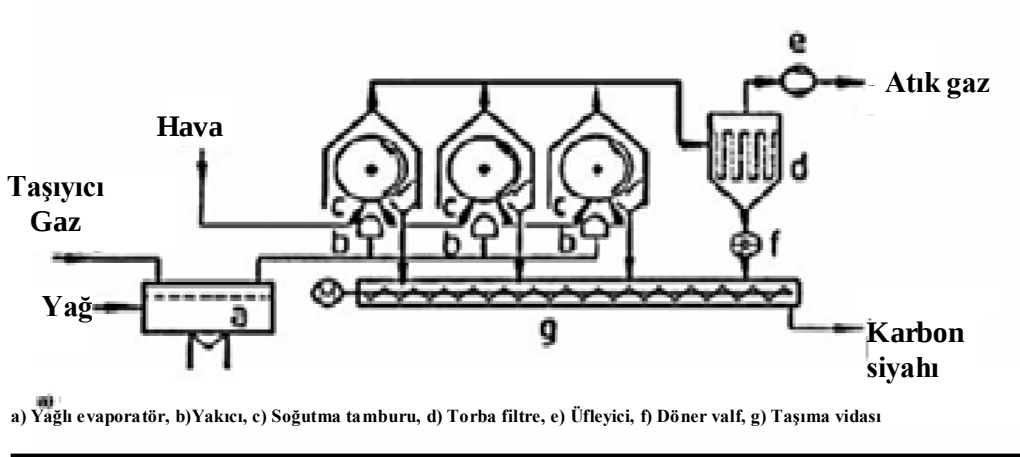


Şekil 4.3 Fırın siyahı prosesinin örnek muhtemel prosesi [47, InfoMil, 2002]

4.2.3.2 Kanal siyahı prosesi ve gaz siyahı prosesi

1800'lerin sonlarından bu yana ABD'de kullanılan kanal siyahı prosesi, endüstriyel ölçekte küçük tane boylu karbon siyahları üretimine ilişkin en eski prostir. Başlangıçta bu proses ilk takviye siyahlarının üretiminde de kullanılmıştır. 1961'de, dünya karbon siyahı üretimi yaklaşık 120 kt olmuştur. Düşük karlılık ve çevresel zorluklardan dolayı, ABD'deki son üretim tesisi 1976'da kapanmıştır. Hammadde olarak doğal gaz kullanılmıştır. Karbon siyahı verimi yalnızca %3-6 olmuştur.

Gaz siyahı prosesi, 1930'larda, doğal gazın yeterli miktarlarda bulunmadığı Almanya'da geliştirilmiştir. Kanal siyahı prosesine benzerdir ancak, gaz siyahı prosesinde doğal gaz yerine kömür katranı yağları kullanılmaktadır. Yağ bazlı hammadde ile verim ve üretim oranları oldukça yüksektir; bu proses, kanal siyahlarının özelliklerine benzer özelliklerde kaliteli pigment siyahları imalatı için kullanılmaya devam etmektedir. Gaz siyahı prosesi, endüstriye ölçekte 1935'ten bu yana kullanılmaktadır. Şekil 4.4'te gösterilen gaz siyahı prosesinde, hammadde kısmen buharlaştırılmaktadır.



Şekil 4.4 Gaz siyahı prosesi

[47, InfoMil, 2002]

Artık yağ sürekli çekilmektedir. Yağ buharı, bir yanıcı taşıyıcı gaz (örneğin, hidrojen, kok fırın gazı veya metan) ile üretim aygıtına taşınmaktadır. Çok küçük tane boyulu karbon siyahı imalatı için yağ-gaz karışımına hava eklenebilmektedir. Bu proses, fırın siyahı prosesi kadar esnek olmasa da taşıyıcı gaz, yağ ve havanın göreceli miktarları değiştirilerek çeşitli gaz siyahı sınıfları elde edilebilmektedir. Ayrıca, kullanılan yakıcı tipleri karbon siyahı özelliklerini etkilemektedir.

Bir gaz siyahı aygıtı, yaklaşık 5 m uzunluğunda, 30-50 difüzyon yakıcısı taşıyan yakıcı borudan oluşmaktadır. Alevler, oluşan karbon siyahının yaklaşık yarısının çöktüğü su soğutmalı bir tamburla temas halinde yanmaktadır. Bu siyah sürekli sıyrılarak, vidalı taşıma sistemi aracılığıyla pnömatik taşıma sistemine taşınmaktadır. Gaz siyahı aygıtı, tabanı açık bir çelik mahfaza ile çevrelenmektedir. Üstte, fanlar atık gazı, gazda askıda kalan karbon siyahını toplayan filtrelerle çekmektedir. Egzoz borularındaki valfler, aygıta giren hava miktarını düzenleyebilmektedir. Birkaç gaz siyahı aygıtı, tek bir üretim ünitesi oluşturmak üzere birleştirilebilmektedir. Bir yağlı buharlaştırıcı, tüm üniteyi beslemektedir. Aygıtın üretim hızı ve verimi, üretilen karbon siyahının sınıfına bağlıdır. Tipik bir takviye siyahı için, üretim hızı 7 - 9 kg/s ve verim %60'tır. Kaliteli pigment siyahları için verim büyük ölçüde düşüktür (%10 - 30).

Muhtemel katışkıları gidermek için, gaz siyahı sınıflandırılarak yoğunlaştırılmakta, toplanmakta veya bir yükseltgenme işlemine verilmektedir (bakınız 4.2.4 no'lu madde). Bu artan yüzey yükseltgenmesi, karbon siyahı özelliklerini iyileştirmektedir [47, InfoMil, 2002].

4.2.3.3 Lamba siyahı prosesi

Lamba siyahı prosesi, endüstriyel ölçekteki en eski üretim prosesidir. Mevcut durumda, yalnızca birkaç tesis özel özelliklere sahip oldukça kaba siyahları (ortalama tane çapı yaklaşık 100 mm) üretmeye devam etmektedir. Bu siyahlar kauçuk ürünlerinde takviye dışı siyahlar veya yarı takviye siyahları ve düşük pigment ayırma eğilimli renklendirme siyahı olarak kullanılmaktadır.

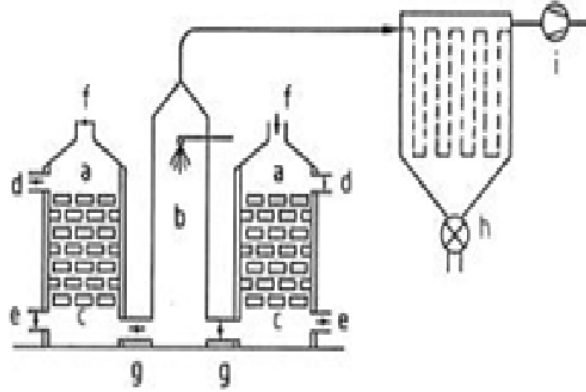
Lamba siyahı prosesi, yalnızca kısmen sürekli prosestir. Hammadde - yüksek aromatik hidrokarbon içeriğine sahip yağ - çapı 1,5 m'ye kadar çıkan düz çelik kaplarda yakılmaktadır.

Yağ, hammadde seviyesini sabit tutmak amacıyla kaba kesintisiz olarak verilmektedir. Karbon siyahını içeren atık gaz, seramik iç kaplama ile kaplı olan ve soğutma ve toplama sistemine giden konik egzoz borusuna emilmektedir. Karbon siyahının özellikleri belli ölçüde, kap ile egzoz arasındaki mesafe ve aygıta çekilen hava miktarı değişikliğinden etkilenebilmektedir. Bir lamba siyahı aygıtı, 100 kg/s karbon siyahı üretebilmektedir. Üretim prosesinin, kaplardan çıkan kok içeren artıkları gidermek için belli zaman aralıklarıyla durdurulması gerekmektedir.

4.2.3.4 Termal siyahı prosesi

Karbon siyahı üretimine yönelik bazı özel prosesler, hava bulunmayan ortamda düşük gaz hidrokarbonlar veya atomize petrol yağlarının termal ayrıştırmasına dayalıdır. 1930'larda geliştirilen termal siyahı prosesi hala, kauçuk sanayisinde özel uygulamalar için kaba karbon siyahlarının (takviye dışı karbon siyahları) üretiminde kullanılmaktadır. Yukarıda tanımlanan proseslerin aksine, enerji üretimi ve proliz reaksiyonu eş zamanlı olarak gerçekleştirilmemektedir.

Bir termal siyahı tesisi, sırasıyla yaklaşık 5 dakika süreli ısıtma ve üretim periyotlarında kullanılan iki fırından oluşmaktadır – bakınız aşağıda Şekil 4.5.



a) Termal siyahı reaktörü, b) Soğutucu; c) Dolgu tuğlaları, d) Hammadde girişi, e) İkincil hammadde girişi, f) Yakılan ikincil hammadde çıkışı, g) Proliz ürünleri çıkışı, h) Karbon siyahı çıkışı, i) Üfleyici

Şekil 4.5 Termal siyahı prosesi [47, InfoMil, 2002]

Silindirik fırınların her biri (4 m çap, 6 m yükseklik), ısıya dayanıklı tuğlalardan oluşan bir ağ içermektedir. Bu fırınlar, doğal gaz veya hava ile ısıtılmaktadır. Yaklaşık 1400 °C'de, hava kapatılmakta ve yalnızca proliz için hammadde verilmektedir.. Bu reaksiyon endotermik olduğundan, sıcaklık düşmektedir. Yaklaşık 900 °C'de, yeni bir ısıtma periyodu gerekmektedir.

Fırının ürünü olan karbon siyahı ve neredeyse tamamen saf hidrojen, bir yükselen kanala su enjekte edilerek soğutulmaktadır. Karbon siyahı, toplama sisteminde ayrılmaktadır. Doğal gazın, geri dönüşümü sağlanmış hidrojen ile seyreltilmesi, daha küçük tane boyuna sahip karbon siyahları üretebilmektedir. Geçmişte bu yolla ortalama birincil tane boyu 120 - 200 mm olan ince termal siyahları (FT siyahları) üretilmiştir ancak günümüzde bu siyahların üretimi durdurulmuştur. Ortalama tane boyu 300 - 500 mm olan orta boylu termal siyahları (MT siyahları) üretilmeye devam etmektedir ve seyreltilmemiş hammadde ile elde edilmektedir. MT siyahlarının verimi, kullanılan toplam hammadde miktarına göre yaklaşık %40'tır.

Termal siyahları, özel uygulama için tasarlanan, genelde floro elastomerler gibi sentetik polimer bazlı mekanik kauçuk ürünlerinde kullanılmaktadır. Günümüzde, termal siyahları son ürüne, standart fırın sınıfı ile elde edilemeyecek seviyelerde, sıkışma veya kalıcı deformasyona direnç gibi belirli fiziksel özellikler katmaktadır.

4.2.3.5 Asetilen siyahı prosesi

Asetilen ve asetilenin hafif hidrokarbonlarla karışımları, 1900'lerin başlarında bu yana kullanılan bir proses için hammaddeleri oluşturmaktadır. Diğer hidrokarbonların aksine, asetilenin ayrıştırılması oldukça ekzotermiktir.

Esas olarak renkli karbon siyahı üretiminde kullanılan kesintili patlama prosesi, en eski teknik prosestir. Sürekli prosesler, 500 kg/s'ye kadar çıkan üretim hızlarıyla daha sonra geliştirilmiştir. Asetilen veya asetilen içeren gazlar, seramik iç kaplamalı, önceden ısıtılmış silindirik reaktöre beslenmektedir. Tutuşturulduğunda, gelişen ayrıştırma ısısı, reaksiyonu sürdürmektedir.

Karbon siyahı, çökeltim odaları ve siklonlarda toplanmaktadır. Teorik verimin yaklaşık %95 - 99'u elde edilmektedir.

Asetilen siyahının birincil taneleri, diğer karbon siyahlarının birincil tanelerinden farklı şekillerdedir. Görece pahalı olmalarından dolayı, asetilen siyahlarının uygulaması, kuru hücreler gibi özel uygulamalarla sınırlıdır. Toplam dünya üretimi yaklaşık 40 kt/yıl'dır.

4.2.3.6 Diğer imalat prosesleri

Bir plazmada, hidrokarbon buharları hemen hemen nicel olarak karbon ve hidrojene ayrıştırılmaktadır. Birçok karbon siyahı üreticisi, bu alanda araştırma yapmıştır. Sayısız patent şartnamesine göre, bu yöntem, yeni özellikler taşıyan küçük taneli karbon siyahlarının üretimi için kullanılabilir. Elektrik ark prosesi, büyük miktarlarda karbon siyahının, asetilen üretiminin yan ürünü olarak üretildiği plazma reaksiyonlarının kullanıldığı tek büyük ölçekli prosestir. Ark karbon siyahı partikülleri, asetilen siyahının partiküllerine benzerdir. Ortalama birincil tane boyu yaklaşık 35 mm'dir. Günümüzde, bu tür karbon siyahı artık pigment olarak kullanılmamaktadır. Plazma prosesi hakkında daha fazla bilgi almak için 9. 4 no'lu maddeye bakınız.

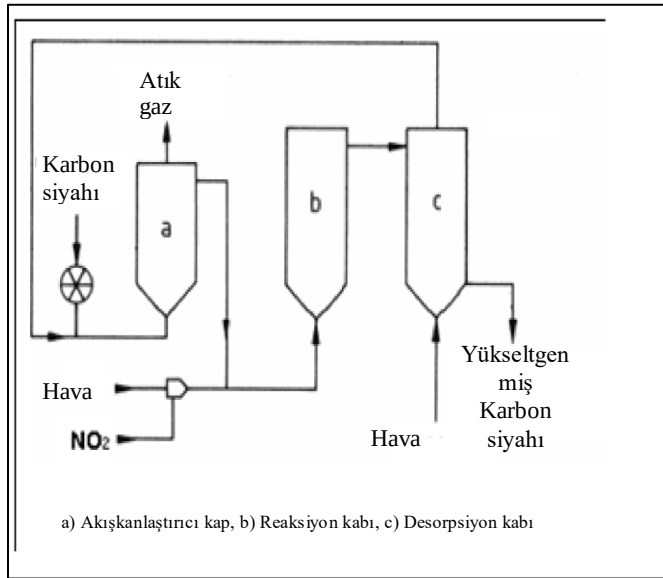
Hammadde fiyatı, dolayısıyla karbon siyahı üretim proseslerinin karlılığının büyük ölçüde petrokimya sanayisine bağlı olmasından dolayı, yeni hammadde bulmak için birçok girişimde bulunulmuştur. Örneğin karbon siyahını doğrudan kömürden elde etme veya kullanış araç lastiklerinden karbon siyahını yalıtma ile ilgili prosesler araştırılmıştır. Bununla beraber, bunların hiçbirisi şu ana kadar herhangi bir ticari öneme ulaşmamıştır. Diğer taraftan, kil, öğütülmüş kömür, kok, esas olarak termal siyahları ve bazı yarı takviyeli siyahlar olmak üzere çok kaba karbon siyahları yedekleri olarak sınırlı kullanım alanı bulmuştur. Araç lastikleri ve mekanik kauçuk ürünlerinde çöktürülmüş silikanın artan ve çoğunlukla, başlangıçta yeni yağ dışı bazlı dolgu maddelerine yönelik artan araştırmanın bir göstergesi olan organosilan bağlayıcılarla birlikte kullanımı, yeni kauçuk özelliklerini beraberinde getirmiştir.

4.2.4 Karbon siyahının yükseltgenme işlemi

Karbon siyahlarının yüzeylerindeki oksijen içeren işlev grupları, karbon siyahlarının uygulama özelliklerini güçlü bir şekilde etkilemektedir. Uçucu bileşiklerin yüksek içerikleri, bir başka ifadeyle yüzey oksitlerinin yüksek derişimleri, sertleştirme oranını düşürmekte ve mürekkeplerin akış özelliklerini iyileştirmektedir. Lake ve kaplamaların parlaklığı artmakta, renk tonu kahverengimsiden mavimsiye renge dönmekte ve genelde siyahlığı artmaktadır. Üretim koşullarından dolayı, asidik yüzey oksitleriyle birlikte belli ölçüde yalnızca gaz siyahları (ve kanal siyahları) kapsama alınmaktadır. Fırın siyahları yalnızca, temel yüzey oksitleri formunda küçük miktarlarda oksijen içermektedir. Renk özelliklerini değiştirmek için, bazı pigment siyahları ticari ölçekte yükseltgenme ile işleme tabi tutulmaktadır. Yükseltgen maddeye ve seçilen reaksiyon koşullarına bağlı olarak, çeşitli miktarlarda farklı tiplerde yüzey oksitleri oluşmaktadır. Karbon siyahı yüzeyini yükseltgemenin en basit yöntemi, yüzeyin 350 – 700 °C'de hava ile işleme tabi tutulmasıdır (bakınız şekil 4.6).

Bununla beraber, yükseltgenme derecesi sınırlıdır. Nitrik asit, NO₂ ve hava karışımları veya ozon ile yüksek yüzey oksitleri içeriği ve daha iyi proses kontrolü elde edilmektedir. Ayrıca, yükseltgen maddeler olarak sodyum hipoklorit çözeltileri gibi sulu çözeltiler kullanılabilir. Kural olarak, gaz olarak veya çözelti içinde tüm güçlü yükseltgen maddeler kullanılabilir. Karbon siyahının çoğu yüzey yükseltgeme prosesi, yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir. Yükseltgenen karbon siyahları, ağırlıkça %15'e kadar oksijen içerebilmektedir. Bu siyahlar güçlü şekilde hidrofiliktir ve bazıları suda anında koloidal çözeltiler oluşturmaktadır. Kutuplu matbaa mürekkebi sistemleri ile lake ve kaplamalarda, yüzey yükseltgenmesiyle daha iyi ıslaklanabilirlik ve dağılabilirlik elde edilmekte, bağlayıcı kullanımı azalmaktadır.

Karbon siyahının azot oksit ve hava ile yüzey yükseltgeme endüstriyel olarak bir akışkan yataklı reaktörde gerçekleştirilebilmektedir. Uygun bir işleme ünitesi, karbon siyahının akışkanlaştırıldığı ve ısıtıldığı bir ön ısıtma kabı, yüzey yükseltgemeyi gerçekleştirmek için bir reaksiyon kabı ve absorbe edilen azot oksidin giderildiği bir desorpsiyon kabından oluşmaktadır.



Şekil 4.6 Akışkan yataкта karbon siyahı yükseltgenme işlemi ekipmanları [47, InfoMil, 2002]

Tipik reaksiyon sıcaklıkları, 200 - 300 °C arasındadır. Yükseltgenme derecesine bağlı olarak, kalış süresi birkaç saate çıkabilmektedir. Havadaki oksijen gerçek yükseltgen madde olmak üzere, azot oksit esas olarak bir katalizör olarak hareket etmektedir. Tozlu siyahın ozon ile yükseltgenmesi, ticari ölçekte gerçekleştirilmektedir. Bir başka yaygın yüzey yükseltgeme yöntemi, topaklama sırasında gerçekleştirilmiştir. Topaklama maddesi olarak, su yerine azot oksit kullanılmıştır. Yüzey yükseltgenirken, yaş boncuklar yüksek sıcaklıkta kurutulmuştur.

4.2.5 Karbon siyahı: fiziksel ve kimyasal özellikler

4.2.5.1 Fiziksel özellikler

Morfoloji

DIN 53206'ya göre tane boyu üç seviyede ayırt edilmektedir: (1) birincil partiküller (fiziksel analiz yöntemleriyle münferit partiküller olarak tanınabilir), (2) agregalar (zincir veya küme formunda birlikte büyüyen veya birleşen birincil partikül toplulukları; agregalar herhangi bir dağılım prosesi ile birincil partiküllere ayrılamaz) ve (3) aglomeralar (van der Waal kuvvetleriyle bir arada tutulan gevşek agrega toplulukları).

4.2.5.2 Kimyasal özellikler

Kimyasal bileşim

İmalat prosesi, hammadde ve muhtemel kimyasal işleme bağlı olarak, elemental analize göre küresel kimyasal bileşim, aşağıdaki kutuda verilen sınırlar dahilindedir [47, InfoMil, 2002]:

Karbon	Ağırlıkça %80,0 – 99,5
Hidrojen	Ağırlıkça %0,3 – 1,3
Oksijen	Ağırlıkça %0,5 – 15,0
Azot	Ağırlıkça %0,1 – 0,7
Kükürt	Ağırlıkça %0,1 – 2

Çoğu fırın siyahının kül içeriği, ağırlıkça <%1'dir. Kül bileşenleri, hammadde, yapıyı kontrol etmek için enjekte edilen tuzla ve proses suyundaki tuzlardan kaynaklanabilmektedir. Gaz siyahlarının kül içeriği, %0,02'nin altındadır.

Yükseltgenme davranışı

Endüstriyel karbon siyahları havada 140 °C’de depolandığında anında tutuşmamaktadır. Havada tutuştuğunda, karbon siyahı yavaş yavaş yanmaktadır. Kömürün aksine, normal test koşullarında toz patlamaları gözlemlenmemektedir. Bununla beraber, yüksek enerji (>1 kJ) ve karbon siyahı tozu/hava karışımının uygun dağılımı (alt patlama sınırı 50 g/m³’tür) ile birlikte patlayacak hale getirilebilmektedir.

4.3 Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri - fırın prosesi

4.3.1 Giriş

Karbon siyahı üretiminin çevre boyutları ile ilgili olarak, fırın siyahı, termal siyahı, kanal siyahı ve lamba siyahı prosesleri gibi farklı karbon siyahı prosesleri arasında ayırım yapılabilmektedir. Bununla beraber, dünya genelindeki tesislerin %95'ten fazlası, fırın siyahı prosesini uyguladığından, bu bölümde yalnızca fırın siyahı prosesinin çevre boyutları ele alınmaktadır. 4.3.2 no'lu maddede, havaya verilen fırın siyahı prosesi emisyonları açıklanmaktadır. 4.3.3 ve 4.3.4 no'lu maddede sırasıyla fırın siyahı prosesi kaynaklı suya deşarjlar ve atık üretimi açıklanmaktadır. 4.3.5 no'lu maddede enerji tüketimi ele alınmaktadır.

4.3.2 Havaya verilen emisyonlar

4.3.2.1 Havaya verilen muhtemel emisyonlar

Fırın siyahı prosesinde, yanmamış kuyruk gazı tahliyesi, kuyruk gazı yakma cihazları (alev bacaları, kazanlar, yakma fırınları) emisyonları, kuyruk gazlı ürün kurutucuları emisyonları ve filtre sistemi baca gazları (vent) arasında ayırım yapılabilmektedir. Farklı muhtemel kirleticiler ve bunların kaynakları, Tablo 4.7'de verilmektedir.

Emisyon	Kaynak
Karbonmonoksit (CO)	- Reaktör eksik yanma ürünü - Kurutucular, kazanlar, alev bacaları, vb. eksik yanma ürünü
Karbon dioksit (CO ₂)	- Reaktör tam yanma ürünü - Kurutucular, kazanlar, alev bacaları, vb. tam yanma ürünü
Kükürt oksitler (SO _x)	- Reaktörde hammadde kükürt bileşikleri yükseltgenmesi - Kuyruk gazında bulunan kükürt bileşikleri yükseltgenmesi
İndirgenen kükürt bileşikler (hidrojen sülfür (H ₂ S), karbon disülfür (CS ₂), karbonil sülfür (COS))	Reaktörde hammadde kükürt bileşikler ayrıştırılması ve kısmi yükseltgenmesi
Azot oksitler (NO _x)	- Reaktörde hammadde azot bileşikler yükseltgenmesi - Reaktör termal NO_x'i - Kurutucular, kazanlar, alev bacaları, vb. yakıt NO_x'i - Kurutucular, kazanlar, alev bacaları, vb. termal NO_x'i - Karbon siyahının NO₂ veya HNO₃ ile yükseltgenme artışı
Diğer azot bileşikler (hidrojen siyanür (HCN), amonyak (NH ₃))	Reaktörde hammadde azot bileşikler ayrıştırılması
Uçucu organik bileşikler (VOC) (örneğin metan, asetilen, etilen)	Reaktörde hammaddenin eksik ayrıştırılması
Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH)	Hammadde eksik ayrıştırılması
Partikül madde (örneğin, karbon siyahı tozu)	- Reaktör arkasındaki filtre sistemi kaçağı - Örneğin kurutucu arkasındaki toz giderme filtre sistemleri kaçağı - Termal yakıcı (örneğin, kazan, alev bacası) kaçağı - Depolama, taşıma ve ambalajlamaya bağlı kaçak emisyonlar
Ağır metaller (HM)	Bazı hammaddelerde eser katışkı olarak bulunan

Tablo 4.7 Fırın siyahı prosesi muhtemel kirleticileri ve kaynakları [47, InfoMil, 2002]

4.3.2.2 Kuyruk gazı tahliyesi

Önemli bir potansiyel havaya emisyon kaynağı, kuyruk gazıdır. Kuyruk gazı, ürün ayırma sonrası reaktörden çıkmaktadır ve söndürme suyu buharından dolayı yüksek nem içeriğine sahip düşük kalorifik değerli bir gazdır. Hidrojen (H_2), karbon oksitler (CO ve CO_2), indirgenmiş kükürt bileşikler (H_2S , CS_2 ve COS), kükürt dioksit (SO_2), azot bileşikler (N_2 , NO_x , HCN ve NH_3) ve etan ve asetilen gibi uçucu organik bileşikler içermektedir.

Kuyruk gazı bileşimi, üretilen karbon siyahı sınıfı ve kullanılan hammaddeye göre büyük ölçüde değişebilmektedir. Kuyruk gazı bileşimi aşağıda Tablo 4.8’de özetlenmektedir. Yüksek sıcaklıklar ve elde edilen düşük verimlere uygun olarak, küçük taneli üretimde organik türler düşük, karbonmonoksit emisyonları yüksek olma eğilimindedir. 4.2.3.1 no’lu maddede belirtildiği üzere, karbon siyahı verimleri, üretilen sınıf ve kullanılan hammaddelere bağlı olarak %10 - 65 arasında değişebilmektedir. Kuyruk gazında kükürt bileşiklerinin (kükürt oksitler, hidrojen sülfür ve uçucu organik kükürt bileşikler) varlığı, hammadde kükürt içeriğine bağlıdır.

Mevcut durumda, birçok ülkede, toksik ve kokulu bileşenleri imha etmek için kuyruk gazı işlemi ile ilgili standart gereklilik, yakmadır. Ayrıca, uygulanabilir olduğu durumlarda, kuyruk gazlarının enerji içeriğinin geri kazanılmasına yönelik yöntemler uygulanmaktadır – bakınız Tablo 4.16. Örneğin, Almanya’da, kuyruk gazı yakma, yaygın uygulamadır [85, EIPPCB, 2004-2005]. Kuyruk gazının yakılması, farklı çevresel özellikler taşıyan baca gazı üretmektedir. Kuyruk gazı yakma kaynaklı potansiyel emisyonlar, 4.3.2.3 no’lu maddede listelenmektedir.

Acil durumlarda, devreye alma ve kapatma dönemlerinde ve sınıf değişikliği dönemlerinde, yanmamış kuyruk gazının tahliyesine izin verilebilmektedir. Bazı tesislerin, kuyruk gazlarını sürekli proses baca gazı olarak vermelerine izin verilmektedir. CB kuyruk gazı bileşiminin tipik aralıkları Tablo 4.8’de verilmektedir. Bununla beraber, bu değerler, tüm karbon siyahı tesislerinde karşılaşılan kuyruk gazı bileşimlerinin tam aralığını yansıtmamaktadır. Kullanılan farklı hammaddeler ve üretilen karbon siyahı sınıflarından dolayı önemli değişiklikler meydana gelmektedir.

Bileşik	Minimum (hacmen %, yaş)	Maksimum (hacmen %, yaş)
Nem (H_2O)	29,6	50
Azot (N_2)	32,7	46,2
Hidrojen (H_2)	6,6	14
Karbonmonoksit (CO)	6,1	11,7
Karbon dioksit (CO_2)	1,5	3,9
Oksijen (O_2)	0	1,85
Metan (CH_4)	0,07	0,78
Asetilen (C_2H_2)	0,03	0,7
	Minimum (ppmv, yaş)	Maksimum (ppmv, yaş)
Kükürt oksitler (SO_2)	5	260
Hidrojen sülfür (H_2S)	63	2500
Karbonil sülfür (COS)	3	300
Karbon disülfür (CS_2)	11	800
Merkaptanlar ($R-SH$)	Kalıntılar	180
Azot oksitler (NO_2)	5	310
Amonyak (NH_3)	42	60
Hidrojen siyanür (HCN)	130	564
Etan/eten (C_2H_6/C_2H_4)	50	3612
Propan/diğer C_3s		
Bütan/diğer C_4s		
Pentan/diğer C_5s		
Hekzan/diğer C_6s		

Tablo 4.8 Tipik karbon siyahı kuyruk gazı bileşimi aralıkları [47, InfoMil, 2002]

4.3.2.3 Özel kuyruk gazı yakma cihazları emisyonları

Kuyruk gazı kaynaklı, H_2S , uçucu organik kükürt bileşikler (CS₂, COS) ve CO gibi gaz toksik ve kokulu emisyonlar, alev bacaları, kazanlar veya yakma fırınları gibi termal yakma ile kontrol edilmektedir. Termal yakıcılar esas olarak organik bileşiklerin tam yükseltgenmesini sağlayabilmekte ve proses baca gazındaki kükürt bileşiklerini yükseltgeyebilmektedir. Bir karbon siyahı tesisi alev bacasında, hidrojen sülfür için %99,6 ve karbonmonoksit için %99,8 yakma verimliliği ölçülmüştür [47, InfoMil, 2002]. Partikül emisyonları, karbon siyahı partiküllerinin bir bölümünün yakılmasıyla da azaltılabilmektedir. Bununla beraber, kükürt dioksit emisyonları, hidrojen sülfür ve uçucu organik kükürt bileşikler yükseltgenmesinden dolayı artmaktadır. Buna ek olarak, yakma sonucunda azot oksitlerde de artış gerçekleşeceğinin farkına varılması önemlidir. Batı Avrupa’da, kuyruk gazından ısı, buhar ve/veya elektrik formunda enerji geri kazanımı yaygındır. Yakıcılar genellikle üretilen kuyruk gazının yaklaşık %70’ini işlemektedir. Geriye kalan %30 normalde yaş topaklama ünitesi kurutucularında yakıt olarak kullanılmaktadır.

4.3.2.4 Yaş topaklama ünitesi kurutucuları emisyonları

Yaş topaklanmış karbon siyahı, yaş topakların seçilen sisteme bağlı olarak doğrudan veya dolaylı olarak kurutulduğu bir kurutucuya (genellikle döner tambur) taşınmaktadır. Dolaylı sistem, en yaygın sistemdir. Genellikle, kuyruk gazı, fosil yakıt tüketiminin azaltılmasında yararlı olduğundan bir ısı kaynağı olarak kullanılmaktadır. Dolaylı olarak ısıtılan bir kurutucunun atık gazları, kurutucu içinden bir ortak bacaya buharlaştırılan su ile birleştirilebilmekte veya ayrı bacalar ile atmosfere verilebilmektedir. Kurutucu filtre sisteminden gelen karbon siyahının yanında, bacalarda başka kirleticiler bulunabilmektedir. Kükürt oksitler, azot oksitler ve ana proses baca gazında (kuyruk gazı) bulunan türlerin her birinin yanmamış bölümü bu kirleticiler arasındadır. Karbon siyahı doğrudan kurutulduğunda, yukarıda belirtilen emisyonlar aynı gaz akımında yer almaktadır.

4.3.2.5 Filtre sistemi baca gazları (vent)

Karbon siyahı, özel tip torba filtreden oluşan ürün ayırma filtresinde kuyruk gazından ayrılmaktadır. Bu filtrede yakalanmayan karbon siyahı, kuyruk gazında kalmaktadır. Normalde filtre sonrası karbon siyahı seviyeleri, <100 mg/m³tür. Bu filtredeki karbon siyahı kaçağı, ürün kaybına işaret ettiğinden bu, işletmecinin seviyeyi mümkün olduğunca düşük tutması için etken olmaktadır. Toplanan (yumuşak) karbon siyahı pnömatik olarak hava ile, taşıma havasından ayrılarak, topaklayıcıya beslendiği bir başka torba filtre sistemine taşınmaktadır. Bu filtreden kaynaklanan emisyonlar, atmosfere verilmektedir. Bu filtreden kaynaklanan emisyon seviyeleri genellikle <50 mg/Nm³tür.

4.3.2.6 Kaçak emisyonlar

Karbon siyahı sanayisinde kullanılan petrokimya ve karbokimya hammaddeleri, düşük buhar basıncına sahiptir ve hammadde depolama tankları, kaçak organik emisyonların yalnızca küçük bir kaynağını oluşturmaktadır. Karbon siyahı kaçak emisyonları (partikül madde), temizlik, depodaki dökülme ve kaçaklar, taşıma ve ambalajlamadan kaynaklanmaktadır. İşletmeci iyi bakım uygulamasına bağlı kaldığında, kaçak emisyonlar önemsiz miktarlarda olmaktadır.

4.3.2.7 Havaya verilen emisyonların özeti

Çok çeşitli tesis konfigürasyonları, hammadde bileşimleri ve ürün tiplerinden dolayı, karbon siyahı tesislerinden kaynaklanan emisyonların tüm tesislere uyan bir özetini sunmak zor olmaktadır.

Bazı tesisler, kuyruk gazı yakma üniteleri ve ürün kurutucuları için ayrı bacalarla çalışırken, bazı tesisler, bu kaynakların baca gazlarını birleştirmektedir. Bu nedenle, muhtemel kaynak (örneğin, kuyruk gazı yakma, kurutucular, filtre sistemi) başına emisyonları sunma çabasıdır.

Bununla beraber, Alman VDI, 1992 tarihli VDI 2580 dokümanında [47, InfoMil, 2002], fırın siyahı tesislerinden beklenebilecek emisyonlar için iyi bir gösterge oluşturan özet olarak kabul edilen bir özet sunmuştur – bakınız aşağıda Tablo 4.9. Bu tablo, üretilen kuyruk gazının tamamının yakıldığı kabulüne dayanmaktadır [47, InfoMil, 2002].

Emisyon bileşeni	Özgül emisyon (kg/t karbon siyahı)	Emisyon derişimi* (%10 O ₂ 'de mg/Nm ³)
Partikül madde	0,2-0,4	10-30
Kükürt oksit (SO ₂)	6,5 – 22,0**	400-1400
Azot oksitler (NO ₂)	6,0-15,0	400-900
Karbonmonoksit	2,0-3,0	120-200
Uçucu organik bileşikler (toplam c)	0,7'ye kadar	50'ye kadar

*Kuru koşullarda 273,15 K, 101,3 kPa'da emisyon derişimleri, %10 O₂'ye standartlaştırılmış. Bu oksijen yüzdesi, tüm atık gazların bir merkezi bacadan tahliye edildiği bir durumu temsil etmektedir.
 **Aralık, hammaddedeki ağırlıkça %0,3 - 1,0 kükürt içeriğine karşılık gelmektedir. Fiili izin verilen kükürtlü hammadde seviyeleri, çoğu Avrupa tesisinde %1 S'den büyük, kuzey Amerika tesislerinin tamamı için bu değerin oldukça üzerindedir (bakınız aşağıda 4.4.2 no'lu madde).
 Not: Ayrıca, benzen bir emisyon bileşeni olarak dahil edilebilmektedir [85, EIPPCB, 2004-2005]. Benzen için, TA Luft, <5 mg/Nm³ emisyon derişimini belirtmektedir.

Tablo 4.9 Fırın siyahı tesisleri tipik emisyon değerleri
[47, InfoMil, 2002]

4.3.3 Suya verilen emisyonlar

Su, üretim prosesiyle ilgili olarak veya proses dışı yardımcı tesisler için kullanılmaktadır. Aşağıdaki iki bölümde, suya verilen prosese bağlı ve proses dışı deşarjlar sunulmaktadır.

4.3.3.1 Prosese bağlı su akımları

Bu üretim prosesinde, aşağıdaki su akımları ayırt edilmektedir:

- Söndürme suyu (reaktör kuyruk gazı)
- Proses tesisleri (ve döşemeleri) yıkama suyu
- Reaktörün devreye alınması/ ısıtma çalıştırması sırasında oluşan yıkayıcı suyu
- Topaklama için kullanılan su
- Reaktör kaplaması soğutma suyu
- Kazan besleme suyu (varsa)
- Elektrik santrali veya termal yakıcı soğutma suyu

Normalde yukarıda belirtilen proses uygulamalarında içme suyu kullanılmaktadır [47, InfoMil, 2002]. Soğutma suyundan ayrı olarak, yalnızca ısıtma suyu ve yıkama suyunun potansiyel olarak bir su deşarjına yol açtığı unutulmamalıdır. Söndür suyu ve yaş topaklama için kullanılan su proseste tamamen buharlaştırılmaktadır.

4.3.3.2 Proses dışı su akımları

Aşağıdaki proses dışı su akımları ayırt edilmektedir:

- Laboratuvarlarda kullanılan su
- Hıfzıssıhha amaçlarıyla kullanılan su
- Yüzeysel su akışı ve yağmursuyu

Bunlar, karbon siyahı sanayisine özgü değildir ve bu dokümanda ele alınmamaktadır.

4.3.3.3 Potansiyel deşarjlar

Bazı su akımları, ürün kalitesini etkilememesi halinde reaktörlerdeki gaz/karbon siyahı karışımlarının söndürülmesi için proses suyu olarak yeniden kullanılabilir. Söndürme için yeniden kullanılmadan önce, atık su akımları filtrelenebilir. Filtre artıkları (karbon siyahı), renklendirici olarak satılabilir. Bazı karbon siyahı tesisi tipleri için suya sıfır deşarjın - soğutma suyu dışında - mümkün olduğu kanıtlanmıştır. Bununla beraber, bazı kauçuk siyahının üretimi ile neredeyse tüm özel siyah sınıfları, temiz söndürme suyu gerektirmektedir. Mineral veya tuzlar gibi kirleticiler, ürünün belirli özelliklerini büyük ölçüde ve olumsuz olarak etkileyebilir, bu nedenle, atıksuyun yeniden kullanımını engelleyebilir [47, InfoMil, 2002]. Proses suyundaki muhtemel kirleticiler, askıda katı maddeler (esas olarak karbon siyahı), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve yağdır. Kimyasal oksijen ihtiyacı, kısmen su girişinden karşılanabilir ve genellikle 100 mg/l'nin altındadır. Askıda katı maddeler (esas olarak karbon siyahı) normalde deşarj (veya yeniden kullanım) öncesinde <20 mg/l seviyelerine filtrelenebilir. Yağ ve ilgili bileşikler yalnızca, yağ dökülmesi veya kaçağı meydana geldiğinde önemli miktarlarda beklenmektedir. Bazı tesislerde, üretilen proses akımları kısmen veya tamamen proste kullanılmaktadır (filtrasyondan sonra). Soğutma suyundaki ana kirleticiler ısı (30 GJ/t'ye kadar karbon siyahı) ve soğutma sistemi koşullandırıcılarıdır. Suya verilen emisyonların, karbon siyahı sanayisi için düşük önemde olduğu sonucuna varılabilir.

4.3.4 Katı Atıklar

Avrupa mevzuatına göre atıklar, tehlikeli ve tehlikesiz atık olarak ayrılabilir ve bunlar aşağıdaki iki bölümde tanımlanmaktadır.

4.3.4.1 Tehlikeli atıklar

Aşağıdaki tehlikeli atıklar ayırt edilebilir [47, InfoMil, 2002]:

- Kullanılmış yağ
- Yağ tortusu (örneğin, depolama tanklarının temizliği veya kaçaklardan kaynaklanan)
- Atölye, laboratuvar ve ofislerde oluşan tehlikeli atıklar

Karbon siyahı prosesleri çok az doğrudan tehlikeli atık üretmektedir. Bunun nedeni esas olarak, kullanılmış yağ ve - mümkünse - yağ tortusunun hammadde olarak yeniden kullanılmasıdır [47, InfoMil, 2002]. Bu nedenle, karbon siyahı tesislerinde neredeyse tüm tehlikeli atıkların yalnızca üretim prosesini destekleyen atölye, laboratuvar veya ofislerde olduğu sonucuna varılabilir. Miktarlar, üretilen karbon siyahı miktarları açısından görece küçüktür.

4.3.4.2 Tehlikesiz atıklar

Aşağıdaki tehlikesiz atıklar ayırt edilebilir [47, InfoMil, 2002]:

- Alt standart karbon siyahı
- Karbon siyahı keki
- Refrakter atığı
- Kullanılmış torba filtreler (karbon siyahı filtre sistemleri)
- Plastik (ambalaj malzemesi)
- Kağıt ve karton (ambalaj malzemesi)
- Ahşap atıklar (paletler)
- Metaller (demirli/demirsiz)
- Yıkım atıkları (düzenli olarak yayılmayan moloz)
- Kentsel atık (kantin)

Karbon siyahı prosesleri, alt standart karbon siyahı üretiminden kaynaklanan tehlikesiz atık üretmektedir. Bu malzeme yeniden işlenebilmekte, yapı malzemeleri için renklendirici olarak satılabilmekte, elektrik santrallerine satılabilmekte veya yakma ya da düzenle depolama alanına bertaraf yoluyla uzaklaştırılabilmektedir [47, InfoMil, 2002]. Tehlikesiz atık miktarları, üretilen karbon siyahı miktarları açısından görece küçüktür. Karbon siyahı üretimiyle karşılaştırıldığında, refrakter atığı yaklaşık %0,02 - 0,1'dir [47, InfoMil, 2002]. Bugünlerde, bu refrakter atığını, tehlikesiz atık olarak kabul edilebilecek saf alumina oluşturmaktadır. Bu refrakter malzemesi, düzenli depolama alanına bertaraf edilmektedir. Yukarıdakilerden, tehlikeli ve tehlikesiz atıkların karbon siyahı sanayisi için düşük önemde olduğu sonucuna varılabilmektedir.

4.3.5 Enerji tüketimi

Genelde, aşağıdaki nedenlerden dolayı, fırın siyahı prosesi için doğru bir enerji dengesi oluşturmak zordur:

- Hammaddenin tam olarak hangi kısmının ürün karbon siyahına dönüştürüldüğü bilinmemektedir.
- İç ve dış kullanım için enerji geri kazanımı, farklı formlarda (örneğin, elektrik ve buhar) gerçekleşmektedir. Bazı zamanlar, kuyruk gazı dahi bu şekilde satılmaktadır. Karbon siyahı tesislerinin neredeyse tümü, kuyruk gazının önemli bir bölümünü (%15 - 30) kendi kurutucularında yeniden kullanmaktadır. Bununla beraber, kuyruk gazının geri kalan bölümünün yakılması için, kontrollü termal yakıcılar, kazanlar, kombine ısı ve güç (CHP) tesisleri [86, The Council of the EU, 2004] ve/veya alev bacalarının sayısız konfigürasyonu kullanılmaktadır [47, InfoMil, 2002].
- Farklı karbon siyahı sınıfları üretimi için hammadde ve işletim koşulları sık sık değişmektedir. Bu nedenle, hammaddenin enerji içeriği ile kuyruk gazının akış ve kalorifik değeri değişmektedir. Buna ek olarak, devreye alma ve kapatmalarda enerji kayıpları oluşmaktadır.

Tablo 4.10'da, kauçuk siyahı tesisleri için tipik toplam elektrik enerjisi tüketimi (kauçuk siyahı için varsayılan verim %50) sunulmaktadır.

Kurulu güç	Ton karbon siyahı/ yıl	<50000	50000 - 75000	>75000
Elektrik	kWh/t karbon siyahı	550	480	430
	GJ/t karbon siyahı	2	1,73	1,55

Tablo 4.10 Kauçuk siyahı tesisleri tipik toplam elektrik enerjisi tüketimi [47, InfoMil, 2002]

Bir kauçuk siyahı fırın siyahı tesisi için yaklaşık enerji dengesi aşağıda Tablo 4.11'de sunulmaktadır.

GİREN		ÇIKAN	
Akış	GJ/t CB	Akış	GJ/t CB
Birincil hammadde (*)	57,35-66,6	Ürün (#)	33
İkincil hammadde (**)	11,1-14,8	Kuyruk gazı (##)	17-38
Elektrik	1,55-2,0	Diğer	12-27
(*) 37 MJ/kg kalorifik değer ve 1,55 – 1,80 t/t CB hammadde tüketimine göre. (**) 37 MJ/Nm ³ doğal gaz kalorifik değer ve 300 – 400 Nm ³ /t CB tüketimine göre. (#) 33 MJ/kg CB kalorifik değere göre. (##) 1,7 – 3,8 MJ/Nm ³ kuyruk gazı kalorifik değeri ve yaklaşık 10000 Nm ³ /t CB kuyruk gazı üretimine göre.			

Tablo 4.11 Kauçuk siyahı fırın tesisi yaklaşık enerji dengesi [47, InfoMil, 2002]

Yukarıda Tablo 4.11'de görülebileceği üzere, fırındaki ana giren enerji taşıyıcıları şunlardır: (1) birincil hammadde, (2) ikincil hammadde ve (3) elektrik. Ana çıkan enerji akışları aşağıdaki şekilde gruplanabilmektedir: (4) ürün, (5) kuyruk gazı ve (6) diğer (örneğin, baca gazlarından ısı kaybı, soğutma suyu, radyasyon, vb.).

Çoğu tesis, üretilen kuyruk gazının bir kısmını, yaş topaklama prosesi kurutucularının ısıtılması için kullanmaktadır. Bu kuyruk gazının miktarı, kurutucunun yakıt gereksinimlerine bağlı olarak, kuyruk gazı üretiminin %15 - 35'i arasında değişmektedir. Batı Avrupa'daki birçok tesis, geriye kalan kuyruk gazını, buhar ve (bazı yerlerde) elektrik üretimi için kullanmaktadır. Geriye kalan kuyruk gazından, kombine ısı ve güç santrali (CHP) için %80 toplam verimlilikte potansiyel geri kazanım, 9 - 26 GJ/t CB arasındadır. Üretilen buhar (ve elektriğin) bir bölümü, proses içinde birçok yerde kullanılabilir ancak genel olarak, kuyruk gazının toplam ısı içeriği geri kazanımını gerçekleştiren tesisler, net enerji üreticileridir ve bir dış tüketiciden yararlanmaktadır [47, InfoMil, 2002].

4.4 Mevcut en iyi tekniklerin (MET) belirlenmesinde dikkate alınacak teknikler

Bu bölümde, doküman kapsamında bulunan sanayilerde yüksek bir çevre koruma düzeyi sağlanması için genelde potansiyel taşıdığı kabul edilen teknikler ortaya konulmaktadır. Yönetim sistemleri, prosese entegre teknikler ve boru sonu önlemleri verilmektedir ve en iyi sonuç arayışında bu üçü arasında belli ölçüde örtüşmeler bulunmaktadır.

Önleme, kontrol, en aza indirme ve geri dönüşüm prosedürlerinin yanı sıra malzemelerin yeniden kullanımı ve enerji değerlendirilmektedir.

Teknikler, IPPC hedeflerini yakalamak için tek tek veya kombinasyonlar şeklinde sunulabilmektedir. Direktif'in Ek IV'ünde, MET belirlenirken dikkate alınacak çok sayıda genel mülahaza sayılmaktadır ve bu bölümde verilen tekniklerde, bu mülahazaların biri veya daha fazlası ele alınacaktır. Mümkün olduğunca, her bir tekniğin anahatlarının verilmesi, tekniklerin karşılaştırmasının sağlanması için standart bir yapı ve Direktif'te verilen MET tanımına göre nesnel bir değerlendirme kullanılmaktadır.

Bu bölümün içeriği, tekniklerin kapsayıcı bir listesini oluşturmamaktadır ve MET çerçevesinde eşit derecede mevcut olabilecek veya geliştirilebilecek başka teknikler bulunabilmektedir.

Genellikle, Tablo 4.12'de belirtildiği üzere her bir tekniğin anahatlarını vermek için standart bir yapı kullanılmaktadır.

Dikkate alınan bilgi türü	Dahil edilen bilgi türü
Tanım	Tekniğin teknik tanımı
Elde edilen çevresel yararlar	Elde edilen emisyon değerleri ve verimlilik performansı dahil teknik (proses veya azaltım) ile ele alınacak ana çevresel etki(ler). Tekniğin diğer tekniklere göre çevresel yararları
Çapraz ortam etkileri	Tekniğin uygulanmasının yol açtığı herhangi bir yan etki ve dezavantaj. Tekniğin diğer tekniklere göre çevresel sorunları ile ilgili bilgiler
İşletim verileri	Emisyonlar/atıklar ve tüketim (hammadde, su ve enerji) ile ilgili performans verileri Güvenlik boyutları, tekniğin işletimsel kısıtları, çıktı kalitesi, vb. dahil tekniğin işletilmesi, bakımı ve kontrolü ile ilgili diğer yararlı bilgiler
Uygulanabilirlik	Tekniğin uygulanması ve iyileştirilmesindeki faktörlerin (örneğin, alan kullanılabilirliği, prosese özgü olma durumu) dikkate alınması
Ekonomik etkenler	Maliyet (yatırım ve işletme) ve herhangi bir olası tasarruf (örneğin, azaltılmış hammadde tüketimi, atık ücretleri) ayrıca, tekniğin kapasitesiyle ilgili bilgiler
Uygulamanın arkasındaki itici güç	Tekniğin uygulanma nedenleri (örneğin, diğer mevzuat, üretim kalitesi iyileştirmesi)
Örnek tesisler	Tekniğin kullanıldığının bildirildiği tesis referansı
Referans literatür	Teknikle ilgili daha ayrıntılı bilgi ile ilgili literatür

Tablo 4.12 Bu bölümde tanımlanan her bir teknikle ilgili bilgi dağılımı

Bu bölümde aynı zamanda, işletmecilerin tasarım, yapım, bakım, işletim ve devre dışı bırakma konularını sistematik olarak ortaya konulabilir bir şekilde ele almak için kullanabilecekleri IPPC tesisleri aracı olan Çevre Yönetim Sistemi (ÇYS) ile ilgili temel bilgilerin sunulduğu 8.9 no'lu maddeye atıf yapılmaktadır.

Genel olarak kimya sanayisi için geçerli olan, Kimya Sektöründeki Ortak Atıksu ve Atık Gaz İşlem/Yönetim Sistemleri MET-REF'te tanımlanan teknikler bu bölümde verilmemektedir (bakınız CWW MET-REF).

4.4.1 Birincil NO_x indirgeme

Tanım

Karbon siyahı sanayisi NO_x emisyonları esas olarak, özel yakıcılarda kuyruk gazının yakılmasıyla bağlantılı olarak oluşmaktadır. Bu bölümde, yanma prosesi sırasında oluşan NO_x emisyonlarının ve yakıta bağlı azot girişinin azaltılması konularına ağırlık verilmektedir. Söz konusu azaltma işlemi “birincil NO_x indirgeme olarak da adlandırılmaktadır.

Yakma cihazına bağlı olarak, yanma sırasında NO_x oluşumunun azaltılması için potansiyel olarak kullanılabilecek çok sayıda seçenek bulunmaktadır:

- Reaksiyon alanlarının tamamında yanma sıcaklığının 1300 °C’nin altına indirilmesi
- Yüksek sıcaklık bölgelerinin tamamında kalış süresinin kısaltılması
- Reaksiyon bölgelerinde oksijen kullanılabilirliğinin azaltılması
- Azot içeriği düşük bir yakıt seçilmesi

Yukarıda belirtilen seçenekleri dikkate alarak, karbon siyahı tesisi işletmecilerinin tasarrufunda aşağıda belirtilen sekiz muhtemel işletim önlemi bulunmaktadır:

1. Düşük Hava Fazlası (LEA)
2. Kademeli Hava Yakma (SAC)
3. Düşük NO_x Yakıcıları (LNB)
4. Azaltılmış Hava Ön Isıtması (RAP)
5. Düşük Azotlu Yakıtlar (LNF)
6. Kademeli Yakıt Yakma (SFC)
7. Baca Gazı Resirkülasyonu (FGR)
8. Su/Buhar Enjeksiyonu (WSI)

Yukarıda belirtilen önlemlerin tamamının yalnızca kapalı termal yakıcılarda kullanım için düşünüldüğü unutulmamalıdır. Bu seçenekler, alev bacalarının, düşük NO_x oluşumu ve emisyonları için konfigüre edilen ve çalıştırılan termal yakıcılar olarak çalıştırılmasında kullanılmamaktadır..

Karbon siyahı reaktöründe, üretim prosesi girişiminden dolayı birincil NO_x giderimi mümkün değildir ve reaktörde oluşan görece düşük NO_x miktardan dolayı yararlı olmamaktadır. NO_x’in çoğu, kuyruk gazının termal olarak yakılması sırasında oluşmaktadır.

Yukarıda belirtilen sekiz birincil NO_x indirgeme önleminin son üçü, beklenen azaltılmış alev kararlılığından dolayı, karbon siyahı sanayisinde termal yakıcılar için uygulanabilir olarak görülmemektedir.. Bu nedenle SFC, FGR ve WSI daha fazla ele alınmayacaktır.

Düşük Hava Fazlası (LEA), alevdeki oksijen miktarını azaltmanın en basit şeklidir. Hava/yakıt oranının değiştirilmesi, kolay bir işletimsel değişikliktir ve termal NO_x oluşumunun yanı sıra yakıt NO_x oluşumunu azaltacaktır [47, InfoMil, 2002]. Bununla beraber, alev boyu ve alev kararlılığının değiştiren yüksek karbonmonoksit ve hidrokarbon emisyonları, dikkat edilmesi gereken etkilere sahiptir. Alev kararlılığı sorunu, kuyruk gazının görece düşük kalorifik değeriyle daha büyük bir soruna dönüşmektedir.

Kademeli Hava Yakma (SAC) önleminde, prensip esas olarak, NO_x oluşumu için kritik olduğu bölgelerde bulunan oksijen seviyesini azaltmaktır. Ayrıca, tepe sıcaklıkta yakılan yakıt miktarı azaltılmaktadır. Genellikle, toplam yanma havasının %10 - 20’si kademeleme için kullanılmaktadır. Ancak, incelenen kademeleme seviyeleri %20 - 40’tır.

Teorik olarak hava, fırında (kurutucu veya kazan) veya yakıcının kendisinde kademelendirilebilmektedir. Bununla beraber, kuyruk gazının düşük kalorifik değeri ve yüksek nem içeriği nedeniyle, fırında (kurutucu veya kazan) hava kademelemesi gerçekleştirilememektedir.

Fırında hava kademelemesi genelde, yanma bölgesindeki havanın azaltıldığı ve tam yanma için yanma bölgesinden sonra ilave havanın verildiği iki kademeli yakma (TSC) prosesi olarak adlandırılmaktadır.

İlk Düşük NO_x Yakıcıları, 1970’lerde yapılmış, “çift regülatörlü yakıcılar (dual register burners) adıyla kullanılmıştır. Çoğu kazan ve yakıcı üreticisi, yenileme için ve yeni tesislerde, Düşük NO_x Yakıcıları (LNB) geliştirmiştir. Tasarım ve ayrıntılar, üreticiden üreticiye değişmektedir. Genellikle, bu yakıcılar, hava ve yakıt besleme yöntemiyle gecikmiş yanma elde edecek şekilde tasarlanmaktadır, NO_x oluşumu için kritik olan bölgelerde oksijen seviyesi ayrıca, tepe sıcaklıklarda yakılan yakıt miktarı azaltılmaktadır. LNB, iki kademeli yakma veya düşük sıcaklıklı gaz resirkülasyonu desteklenerek görece uzun yayımlı alevler oluşturmaktadır.

Azaltılmış Hava Ön Isıtması (RAP), özellikle termal NO_x oluşumunun azaltılmasına yönelik bir başka uygulanabilir yöntemdir. Bu yöntemde, yanma havasının ön ısıtılması azaltılarak, birincil yanma bölgesinde daha düşük bir sıcaklık elde edilmektedir. Hava ön ısıtmasında her 20 – 25 °C indirgeme için kazanlarda %1 termal verimlilik cezası bulunduğundan, bu yöntem yaygın olarak, fazla enerji üretimi durumlarında kazan verimliliğini düşürmek (geçici olarak) amacıyla kullanılmaktadır. Bu yöntem, karbon siyahı sanayisinde kazanlar için uygundur zira genellikle, söz konusu kazanlar enerji fazlasıyla başa çıkabilmektedir.

Düşük Azotlu Hammadde/Yakıtlar (LNF) önleminde, karbon siyahı hammaddesindeki azot içeriği, ağırlıkça %0,1 - 1,5 arasında değişmektedir ve esas olarak aromatik yapılarla ilgili olduğu kabul edilmektedir. Yakıtların azot içeriğinin bir bölümü, karbon siyahı reaktöründe hidrojen siyanür (HCN), amonyak (NH₃) ve azot oksitlere (NO_x) dönüştürülürken, bir bölümü azota (N₂) dönüştürülmekte veya üründe kalmaktadır. Yakıta bağlı NO_x oluşumu aynı zamanda sıcaklık ve oksijen varlığına bağlı olduğundan, düşük azotlu hammadde ve/veya yakıt seçimi, kuyruk gazındaki azot bileşikleri miktarını, dolayısıyla kuyruk gaz yakma ünitelerinde NO_x oluşumu miktarını azaltacaktır. Bununla beraber, LNF bazı zamanlar yüksek kükürt içeriğine sahip olurken, düşük kükürt içerikli hammadde (örneğin kömür katranı) bazı zamanlar çok daha yüksek azot seviyeleri içerebilmektedir. Hammadde özellikleri ve hammaddedeki azot seviyeleri hakkında daha fazla bilgi almak için aşağıda Tablo 4.14’e bakınız.

Elde edilen çevresel yararlar

Yukarıda belirtilen beş yöntemin tamamı, yakma prosesi sırasında NO_x oluşumunu azaltarak veya yakıta bağlı azot girişini azaltarak birincil NO_x indirgemesinin gerçekleştirilmesini, dolayısıyla atmosfere düşük seviyelerde NO_x emisyonu verilmesini amaçlayan prosese entegre önlemlerdir, bir başka ifadeyle:

- Düşük Hava Fazlası (LEA), termal NO_x oluşumunun yanı sıra yakıt NO_x oluşumunu azaltmaktadır.
- Kademeli Hava Yakma (SAC), NO_x oluşumu için kritik olduğu bölgelerde oksijen seviyesini azaltmaktadır.
- Düşük NO_x Yakıcıları (LNB), NO_x oluşumu için kritik olan bölgelerde oksijen seviyesini ayrıca, tepe sıcaklıkta yakılan yakıt miktarını azaltmaktadır.
- Azaltılmış Hava Ön Isıtması (RAP), özellikle termal NO_x oluşumunun azaltılmasını sağlamaktadır.
- Düşük Azotlu Hammadde/Yakıtlar (LNF), kuyruk gazındaki azot bileşiklerinin miktarını, dolayısıyla kuyruk gazı yakma ünitelerinde NO_x oluşumu miktarını azaltmaktadır.

Çapraz ortam etkileri

Yukarıda “Tanım” maddesinde belirtildiği üzere, üç işletim önlemiyle ilgili olarak:

- Düşük Hava Fazlası (LEA),
- Azaltılmış Hava Ön Isıtması (RAP) ve
- Düşük Azotlu Hammadde/Yakıtlar (LNF).

İşletim verileri

Yukarıda belirtilen NO_x giderim önlemlerinin avantajları ve dezavantajları, Tablo 4.13'te sunulmaktadır.

NO _x giderim önlemi	Avantajları	Dezavantajları
Düşük Hava Fazlası (LEA)	- Kolay işletim değişikliği - Karbon dışı siyahı uygulamalarında %10 - 30 azalma	- Artan CO ve C_xH_y emisyonları - Azalan alev kararlılığı - Alev bacaları için uygun değil
Kademeli Hava Yakma (SAC)	- Her tip yakıtta uygulanabilir - Düşük işletme maliyetleri - Karbon dışı siyahı uygulamalarında %30 - 60 azalma	- Mevcut tesislerde daha karmaşık yenileme - Alev bacaları için uygun değil
Düşük NO _x Yakıcıları (LNB)	- Kolay değişiklik - Karbon dışı siyahı uygulamalarında %30 - 50 azalma	- Mevcut tesislerde daha az etkin olma ihtimali - Alev bacaları için uygun değil
Azaltılmış Hava Ön Isıtması (RAP)	- Enerji fazlası için çözüm - Karbon dışı siyahı uygulamalarında %25 - 65 azalma	- Termal verimlilik kaybı - Alev bacaları için uygun değil
Düşük NO _x İçerikli Hammadde (LNF)	Yakma değişikliği gerekli değil	- Fiyat cezası - Sınırlı pazar bulunabilirliği - Hammaddedeki kükürt (S) seviyesini dengeleyebilir

Tablo 4.13 Birincil NO_x giderim önlemlerinin avantajları ve dezavantajları [47, InfoMil, 2002]

Karbon siyahı sanayisi dışındaki düşük NO_x yakma değişiklikleri %65'e kadar çıkan bir aralıkta kanıtlanmıştır. Bununla beraber, üç nedenle, tanımlanan yöntemlerin karbon siyahı sanayisinde uygulanmasının bu indirgemeleri sağlaması ihtimal dışıdır:

- Kuyruk gazı azot içeriği. Tablo 4.8'de belirtildiği üzere, karbon siyahı tesislerinden kaynaklanan kuyruk gazı genellikle önemli miktarlarda amonyak (NH₃) ve siyanür asidi (HCN) içermektedir. Bu bileşenler, termal yakıcı, kazan veya alev bacasında kısmen NO_x'e dönüştürülmektedir.
- Kuyruk gazının düşük kalorifik değeri. Prensip, kalorifik değeri düşük olan gazlar, azalan alev tepe sıcaklıklarından dolayı, (örneğin) doğal gazı göre, daha düşük (termal) NO_x emisyonları verecektir. Bununla beraber, düşük kalorifik değer aynı zamanda, azalan alev kararlılığı tehlikesine bağlı olarak yakma koşullarının ayarlanması olanağını engellemektedir.
- Yakılacak kuyruk gazının akış ve kalorifik değerinde önemli değişiklikler olabilmektedir. Bunun nedeni, sınıf değişiklikleri ve çoğu tesiste, yakma cihazının tek seferde birkaç reaktörden gelen kuyruk gazıyla beslenmesidir. Değişiklik, yakma kontrolünü karmaşıktırılmaktadır.

Kuyruk gazlı kazanla ilgili düşük NO_x teknolojisinin söz konusu olduğu son deneyimler, %3 O₂'de 350 - 540 mg/Nm³ arasında değerler göstermiştir ancak, bu değerler hala ön değerler olarak kabul edilmektedir. Düşük NO_x teknoloji kuyruk gazlı yakma tesisi için, bir gösterim testinde (bakınız aşağıda "Örnek tesisler" maddesi) %3 O₂'de 310 - 450 mg/Nm³ arasında değerler bulunmuştur.

Yukarıda belirtilen sonuçlar iyi sonuçlar olsa da tek bir baca testi sırasında uyumlu üretim hızlarında çalışan bir karbon siyahı tesisinin yalnızca bir konfigürasyonu için bildirilmiştir. Bu nedenle, bu sonuçlar, ilgili karbon siyahı tesisinde karşılaşılan NO_x emisyonu derişimlerinin tam aralığı için gösterge niteliği taşımamaktadır. Hammadde ve ürün sınıfı değişikliklerinden dolayı, NO_x emisyonlarında önemli bir değişiklik meydana gelmektedir.

Karbon siyahı sanayisinde, birincil NO_x önlemlerinin uygulanması konusunda çok sınırlı bir deneyim söz konusudur [47, InfoMil, 2002] ancak, aşağıda iki örnek tesisten alınan veriler sunulmaktadır:

- ABD-Louisiana’da bulunan bir karbon siyahı tesisi, kuyruk gazındaki toksik bileşiklerin imhası için yakma tesisi ile donatılmıştır. Yakma tesisi 1997’de kurulmuş ve kademeli yakma teknolojisiyle (hava kademelemesi) donatılmıştır. Yetkililer, NO_x emisyonunun, kuyruk gazındaki toplam NO_x öncüllerini (HCN, NH₃ ve NO toplamı) aşmayan bir seviye sınırlandırılmasını talep etmiştir. 1997 performans testleri, %3 O₂’de 310 - 450 mg/Nm³ arasında emisyon seviyeleri ortaya koymuştur. Kuyruk gazında 450 ppmv’lik bir NO_x öncülü seviyesinde bu, yetkililerin talep ettiği 1/1 oranının oldukça altında 0,53’lük bir ortalama öncül / NO_x oranı ile sonuçlanmıştır. Yakma tesisi, görece düşük sıcaklıklarda çalışmaktadır ve veriler, bu ünite için, NO_x emisyonlarının, yakıt / oksijen oranlarındaki değişikliğe göre NO_x öncülleri için daha yüksek bir benzerlik göstermiştir. Bu durum, görece düşük yakma sıcaklıklarında, yakıt NO_x oluşumunun, toplam NO_x emisyonlarına hakim olduğunu göstermektedir.
- Hollanda’daki bir özel karbon siyahı tesisi 1997’de, düşük NO_x yakıcıları (LNB) ile donatılmış yeni bir kuyruk gazlı kazan tesis etmiştir. 1999’da, bu kazanda 700 - 800 mg/Nm³’lük emisyon seviyeleri ölçülmüştür. Bu, bir standart kuyruk gazlı kazandan beklenen emisyonların altında ancak, düşük NO_x yakıcılarla donatılmış bir kazan için beklenen emisyonların üzerinde olmuştur. O tarihten bu yana, şirket kazan performansını optimize etmeye yönelik çabalarını yoğunlaştırmıştır. İlk sonuç olarak, Haziran 2000’de yapılan en son ölçümler, %3 O₂’de 350 - 540 mg/Nm³ arasında NO_x seviyeleri göstermiştir. Kuyruk gazı öncülleri (NH₃ ve HCN) ve baca gazı NO_x oranı, 0,3 - 0,6 arasında gerçekleşmiş olup, garanti edilen 0,72 değerinden iyidir. Bu verilere göre, en düşük NO_x emisyonu değerlerinin, kazanın kısmi yüküyle ilgili olduğu ve öncül seviyeleri ile daha az benzerlik gösterdiği görülmektedir. Bu, kazanın maksimum kapasitesine yakın çalıştırılması durumunda termal NO_x’in daha önemli hale geldiği kabulüyle açıklanabilmektedir. Şirket, bu son değerlerin gösterge değerler olduğu ve elde edilebilir değerlerin tutarlılığı, öncüller ile NO_x emisyonları arasındaki ilişki ve ilave emisyon azaltmalarıyla ilgili araştırmanın devam ettiğini belirtmiştir.

Uygulanabilirlik

Yukarıda “Tanım” maddesinde belirtildiği üzere, tanımlanan beş birincil NO_x önlemi yalnızca kuyruk gazlarının termal olarak yakılmasına uygulanabilir. Yukarıda belirtilen yöntemlerin her biri için burada farklı uygulamalara ilişkin kısa bir mülahaza verilecektir.

Düşük NO_x yakma yöntemlerinin uygulanması, yeni bir kazana göre mevcut bir kazan oldukça farklı olmaktadır. Mevcut kazanlarla ilgili düşük NO_x önlemleri, yanmayı etkileyebilmektedir. Aşağıda belirtildiği gibi, kullanılabilir alan ve hacim gibi sınırlamalardan dolayı, yenilemede güçlükler olabilmektedir:

- Düşük Hava Fazlası (LEA). LEA, kurutucu, kazan veya kombine ısı ve güç (CHP) santralı gibi yakma cihazları için uygulanabilir. Bununla beraber, alev kararlılığı ve artan CO emisyonları önemli sınırlamalar getirmektedir.
- Kademeli Hava Yakma (SAC). SAC yalnızca kurutucu, kazan ve CHP gibi kapalı yakma cihazlarında uygulanabilir.
- Düşük NO_x Yakıcıları (LNB). LNB, kapalı yakma cihazlarında uygulanabilir. Bununla beraber, burada, LNB’nin mevcut kazanlar üzerinde NO_x indirgeme etkisinin, yeni bir kazanda uygulanmasına göre oldukça farklı olabildiği görülmektedir. Ayrıca, kuyruk gazının düşük kalorifik değerinin bir sonucu olarak farklı etkiler söz konusu olabilmektedir.
- Azaltılmış Hava Ön Isıtması (RAP). RAP, kazanlarda başarılı bir şekilde ancak, enerji cezasıyla uygulanabilir.
- Düşük Azotlu Hammadde/Yakıtlar (LNF). Tedarikçinin genelde azot içeriğini belirtmemesinden kaynaklanan güçlüğün dışında, düşük azotlu hammadde veya yakıtların seçimi tamamen serbest olabilmektedir. Fiyat cezaları ve pazarda bulunmama gibi durumlar söz konusu olabilmektedir. Ayrıca, LNF, yüksek kükürt seviyeleriyle ilişkilendirilebilmektedir. Bununla beraber, LNF, karbon siyahı sanayisinde NO_x indirgemesi için uygulanabilir zira kuyruk gazındaki indirgenmiş HCN ve NH₃ gibi azot bileşikler, müteakip termal yakıcılardaki NO_x emisyonlarının önemli bir bölümünü oluşturmaktadır. Hammadde ve azot seviyeleriyle ilgili daha fazla bilgi için, birincil SO_x indirgemesi ile ilgili 4.4.2 no’lu maddede verilen Tablo 4.14’e bakınız.

Ekonomik etkenler

Genellikle, mümkün olduğunca prosese entegre önlemlerle NO_x indirgemesi gerçekleştirmek daha maliyet etkindir. Hem yatırım hem işletme maliyetleri normalde, boru sonu NO_x giderim önlemlerine göre daha düşüktür. Boru sonu NO_x giderim önlemleri uygulansa dahi, bazı durumlarda, prosese entegre önlemlerin ilave uygulaması, boru sonu NO_x azaltım ekipmanının sermaye ve işletme maliyetlerini büyük ölçüde azaltabilmektedir. Karbon siyahı sanayisindeki birincil önlemlerin maliyetleriyle ilgili herhangi bir güvenilir veri bulunmamaktadır [47, InfoMil, 2002].

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Atmosfere verilen NO_x emisyonları azaltılarak çevrenin korunması.

Örnek tesisler

ABD Louisiana karbon siyahı tesisi.

Hollanda özel karbon siyahı tesisi.

Bununla beraber, karbon siyahı sanayisinde, ABD Louisiana ve Hollanda'daki örnek tesislerde elde edilen birincil NO_x indigeme sonuçlarının, farklı hammaddelerin kullanılabildiği ve çeşitli karbon siyahı sınıflarının üretilebildiği tüm işletim senaryoları için gösterge niteliği taşıyor olarak kabul edilmemekte, bu nedenle, bu karbon siyahı tesislerinin, SAC yöntemi (ABD Louisiana) ve LNB yöntemi (Hollanda) kullanımında en uygun veya uyumlu referans NO_x emisyonu derişimlerini ortaya koyacak ölçüde gösterge oluşturmadığı düşünülmektedir. Bakınız yukarıda "İşletim verileri" maddesi.

Referans literatür

[47, InfoMil, 2002], [54, EIPPCB, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005].

4.4.2 Birincil SO_x indigeme

Tanım

Hammaddede bulunan kükürdün büyük bir kısmı, reaktörden kuyruk gazı bileşenleri olarak çıkan gaz kükürt bileşiklerine dönüştürülecektir. Bu gaz kükürt bileşikleri, kuyruk gazı yakma cihazlarında (bakınız 4.4.3 no'lu madde) SO_x'e yükseltgenerek, atmosfere verilecektir. Karbon siyahı tesislerinden SO_x emisyonlarını azaltan iki ana prosese entegre mekanizma vardır. Bunlar şöyledir:

- Düşük kükürtlü hammadde kullanmak
- Üründe kükürt tutulmasını artırmak

Düşük kükürtlü hammadde kullanımı, karbon siyahı tesislerinden toplam SO_x emisyonlarını azaltmanın en doğrudan yoludur. Ne yazık ki, karbon siyahı prosesi yönelik yaygın aromatik hammadde, görece yüksek kükürt içeriğine sahiptir. Bu durum, özellikle rafinerilerden elde edilen Akışkan Katalitik Parçalayıcı Artığı (FCCR) için söz konusudur. FCCR, en çok bulunan hammaddedir.

Tablo 4.14'te, karbon siyahı sanayisinde çoğunlukla kullanılan hammaddelerin kükürt ve azot içeriği aralıkları verilmektedir.

Hammadde	Eş anlamlı adı	Kükürt (S) içeriği (%)*	Azot (N) içeriği (%)**
Akışkan katalitik parçalayıcı artığı (FCCR)	Üretim tortusu	<1 – 6	0,1-0,3
Etilen parçalayıcı artığı (ECR)	Nafta parçalayıcı yağı veya etilen katranı	<0,5	0,1-0,4
Kömür katranı damıtma ürünleri (CTD)	Kreozot yağı	<1	0,7-1,5
Doğal gaz		0,005	Yok
* Bakınız yukarıda Tablo 4.5			
** Sınırlı verilere göre			

Tablo 4.14 Karbon siyahı sanayisinde kullanılan hammaddenin kükürt ve azot içeriği [47, InfoMil, 2002]

ABD’de, kauçuk siyahlarının üretiminde kullanılan hammaddenin ortalama kükürt içeriği, %3,4’tür [47, InfoMil, 2002]. Avrupa’da, ortalama kükürt içeriği daha düşüktür (yaklaşık %2). Tablo 4.5’te, Kuzey Amerika ve Avrupa tesislerinin izin verilen kükürt (S) seviyeleri verilmiştir. Bu veriler, ABD’de hammadde kükürt seviyelerinin Avrupa’dakilerden yüksek olduğu yönündeki gözlemi teyit etmektedir. ICBA, çoğu tesisin, izin verilen hammadde kükürt seviyesine yakın çalıştığını belirtmiştir.

Tablo 4.15’te ise, düşük kükürtlü hammadde kullanımına büyük önem vermiş olan üç Avrupa tesisinin örnekleri verilmektedir. Bu reel değerlerin, bu tesisler için izin verilen hammadde S seviyelerinin oldukça altında olduğu unutulmamalıdır zira bu tesisler, düşük kükürtlü hammadde kullanımını gerektiren özel karbon siyahı ürünlerini üretmektedir veya tesisler, düşük kükürtlü hammaddeyi rekabetçi fiyattan temin edebilmiştir.

Tesis	Ana ürün	1997	1998	1999
İsveç	Emtia siyahları	0,32	Yok	0,37
Hollanda (A tesisi)	Özel siyahlar	Yok	0,35	0,63
Hollanda (B tesisi)	Emtia siyahları	0,70	0,65	0,42

Tablo 4.15 Üç karbon siyahı tesisinin reel yıllık ortalama hammadde kükürt içeriği [47, InfoMil, 2002]

Karbon siyahı ürünüde kükürt tutulması, genel SO_x emisyonlarını etkileyen bir başka mekanizmadır. Üründe tutulan kükürt miktarı arttıkça, kuyruk gazındaki kükürt seviyeleri azalarak, havaya daha düşük SO_x emisyonlarının verilmesiyle sonuçlanacaktır.

Bununla beraber, karbon siyahında kullanıcıların tolere edebileceği kükürt miktarı konusunda sınırlar bulunmaktadır. Bu, uygulamadan uygulamaya değişmektedir. Daha önemlisi, karbon siyahının belirli bir sınıfında tutulan kükürt miktarının nasıl etkileneceği konusunda çok az şey bilinmektedir. Karbon siyahı kükürt içeriğindeki artış veya azalmanın, hammaddenin kükürt içeriğine uygun olarak gerçekleştiği bilinmektedir. Ancak, bu mutlaka tutma yüzdesiyle orantılı olmamaktadır zira karbon siyahı sınıf ve karbon siyahı reaktörü koşulları da önemli bir rol oynamaktadır. Dolayısıyla, hammaddedeki belli bir kükürt içeriği için, üründe kükürt tutulması, karbon siyahı prosesinde bir değişken kontrolü ve prosese entegre mekanizmayı oluşturmamaktadır. Yukarıda belirtilen faktörlerden dolayı, üründe kükürt tutulması, normalde hammadde kükürt içeriğinin %35 - 50’si arasında değişmektedir. Yukarıda belirtilen nedenlerden dolayı, düşük kükürtlü hammadde kullanımı, karbon siyahı tesisleri toplam SO_x emisyonlarının azaltılmasının başlıca yolu olarak kabul edilmekte, bu nedenle, aşağıdaki bölümlerde daha ayrıntılı olarak ele alınmaktadır.

Elde edilen çevresel yararlar

Karbon siyahı tesislerinden atmosfere verilen SO_x emisyonlarını azaltmak için birincil SO_x indirgemesinde, ana prosese entegre mekanizma, düşük kükürtlü hammadde kullanımı hedeflenmektedir.

Çapraz ortam etkileri

Düşük kükürtlü hammadde kullanımına bakıldığında, karbon siyahı hammaddesi, özellikle rafineri Akışkan Katalitik Parçalayıcı Artığı (FCCR) ile ilgili daha derin kükürt giderimi, öncül rafinerilerde ilave yatırım ve daha fazla enerji kullanımını gerektirecektir. Diğer taraftan, Akışkan Katalitik Parçalayıcı Artığı’ndan (FCCR) daha yüksek NO_x öncülü seviyeleri içeren bir düşük kükürtlü hammadde (örneğin, Kömür Katranı Damıtma Ürünleri (CTD) kullanılarak SO_x indirgemesi, NO_x emisyonlarında artışla sonuçlanabilmektedir. Üründe kükürt tutulmasının artırılmasıyla ilgili olarak ise, karbon siyahında kullanıcıların tolere edebileceği kükürt miktarı konusunda sınırlar bulunmaktadır.

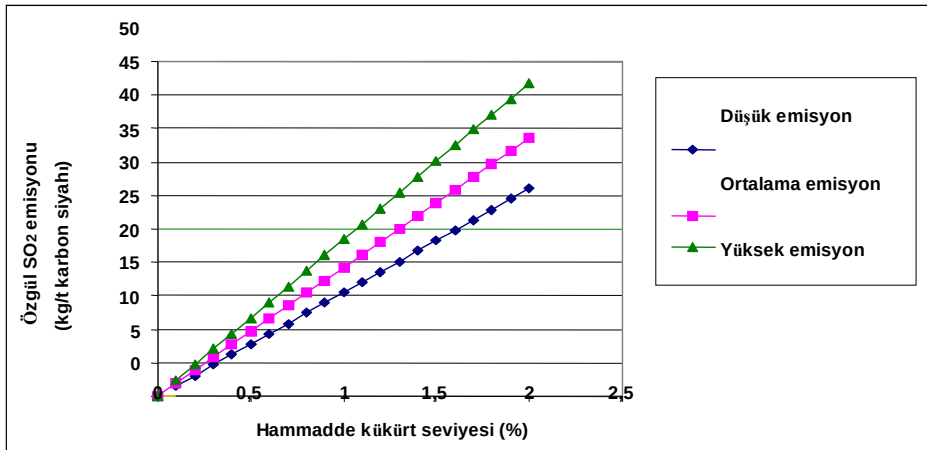
İşletim verileri

Avantajları:

Düşük kükürtlü hammadde kullanıldığında, SO_x emisyonları oldukça düşük seviyelere indirilebilmektedir. Aşağıdaki parametrelerin bilinmesi halinde, havaya verilen özgül SO_x emisyonu (kg/t karbon siyahı olarak) hesaplanabilmektedir. (1) Hammadde kükürt seviyesi, (2) Üretilen karbon siyahı tonu başına kullanılan hammadde miktarı ve (3) Üründeki kükürt tutulması. Şekil 4.7’de, farklı kabullere ilişkin hammadde kükürt seviyeleri ile özgül SO_x emisyonları arasındaki ilişki gösterilmektedir. Çoğu kauçuk siyahı tesisi, yüksek ve düşük emisyon senaryosu arasında işletim parametrelerine sahiptir.

Kuyruk gazının yakılmasından kaynaklanan baca gazı miktarının bilinmesi halinde (kuru Nm^3/t karbon siyahı olarak), baca gazı SO_2 derişimi hesaplanabilmektedir. Baca gazı miktarı, kuyruk gazının miktarı ve kalorifik değerine bağlı olmaktadır. Uygulamada, 10000 Nm^3 (kuru)/t karbon siyahı baca gazı emisyonu oldukça uygun gözükmemektedir. Bu kabule göre, kükürt içeriği %1 olan bir hammadde kullanıldığında, baca gazında %3 O_2 ’de $1550 - 2340 \text{ mg/Nm}^3$ arasında SO_2 emisyonu derişimi beklenmelidir. Bu, VDI 2580’de verilen, %3 O_2 ’de 2300 mg/Nm^3 değerine eşit, %10 O_2 ’de 1400 mg/Nm^3 değeriyle oldukça uyumludur.

Şekil 4.7’de, üç farklı senaryoya ilişkin hammadde kükürt seviyesi ile özgül SO_2 emisyonu arasındaki ilişki gösterilmektedir. Düşük emisyon: kükürt tutulması %50, hammadde / ürün oranı, 1,55; yüksek emisyon: kükürt tutulması %35, hammadde / ürün oranı, 1,80. Ortalama emisyon, ara değerleri göstermektedir. Şekil 4.7’de gösterilen seviyelerin, ikincil hammaddenin doğal gaz olduğu kabulüyle elde edildiği unutulmamalıdır. Özel sınıf karbon siyahı (yüksek yüzey pigmentli siyahlar) üretiminde, daha yüksek emisyon seviyeleri beklenmektedir.



Şekil 4.7 Hammadde kükürt seviyesi ile özgül SO_2 emisyonu arasındaki ilişki [47, InfoMil, 2002]

Dezavantajları:

- Düşük kükürtlü hammadde uygulamasının, hammadde taşıma mesafelerini artırma, bunun da beraberinde taşıma araçlarından kaynaklanan kirlilik getirmesi ihtimali bulunmaktadır. Bir yaşam döngüsü değerlendirmesi (LCA) çalışmasında [47, InfoMil, 2002], düşük kükürtlü hammadde kullanımının çevresel yararının, uzun taşıma mesafelerinde (kıtalararası) dahi artan hammadde taşımasının getireceği çevresel yükten daha büyük olduğu ortaya konulmuştur. Bu, çevresel bakış açısından, uzun mesafeli hammadde taşımasının yerinde olduğunu ortaya koymaktadır. Bununla beraber, taşıma tehlikesi risklerinin bu LCA kapsamında olmadığı unutulmamalıdır.
- Bazı düşük kükürtlü hammaddeler (örneğin, Kömür Katranı Damıtma Ürünleri (CTD)), Akışkan Katalitik Parçalayıcı Artıkları'ndan (FCCR) daha yüksek NO_x öncülü seviyeleri içermektedir. Dolayısıyla, SO_x 'in düşük kükürtlü hammadde ile indirgenmesi, NO_x emisyonlarının artmasıyla sonuçlanabilmektedir. Diğer taraftan, FCCR veya CTD yerine Etilen Parçalayıcı Artıkları'nın ((ECR) kullanılması halinde, bu dezavantaj söz konusu olmamaktadır.

Ekonomik dezavantajlar için, bakınız aşağıda

“Ekonomik Etkenler” maddesi. Uygulanabilirlik

Düşük kükürtlü hammadde kullanımı, tüm karbon siyahı tesislerinde uygulanabilir. Ancak, genelde, düşük kükürtlü hammadde için bir fiyat cezası söz konusudur (bakınız aşağıda “Ekonomik Etkenler” maddesi).

Bazı az sayıdaki kaliteli karbon siyahı sınıflarında, ürünlerdeki kükürt seviyesinin çok düşük olması gerekmektedir. Bu tür durumlarda, çok düşük kükürtlü hammadde seçilmektedir. Bunun sonucunda, bu ürünlerdeki ortaya çıkan fiyat artışı normalde, bu tür durumlarda fiyattan çok kaliteyi tercih eden tüketiciye yansıtılmaktadır.

Ekonomik etkenler

Düşük kükürtlü hammadde kullanımının ekonomik etkenleriyle ilgili temel konular aşağıda özetlenmektedir [47, InfoMil, 2002]:

- Mutlak miktarlar bakımından, Avrupa’da teorik olarak karbon siyahı sanayisini beslemeye yetecek düşük kükürtlü hammadde var gibi gözükmemektedir. Rekabetçi fiyattan elde edilebilecek düşük kükürtlü hammadde miktarı bu konudaki muhtemel engeli oluşturmaktadır.
- Esas olarak düşük kükürtlü sıvı yakıt olarak kullanım olmak üzere, karbon siyahı sanayisi dışında, düşük kükürtlü hammadde için rekabet edenler bulunmaktadır. Bu rakipler, düşük kükürtlü hammadde fiyatı üzerinde fazladan baskı oluşturmaktadır.
- Genelde, düşük kükürtlü hammadde, yüksek kükürtlü hammaddeye göre daha yüksek pazar değerine sahiptir. 1994’te tamamlanan bir analiz, %4 - 2 kükürtlü hammadde arasındaki maliyet farkının yaklaşık %30 olduğunu göstermiştir. 2000’de, ABD Meksika Körfezi Kıyıları FCC varili başına %3 - 1 kükürt arasındaki ortalama fiyat farkı, %27 olarak gerçekleşmiştir. 2001’in ilk çeyreğinde, bu fark %34 olmuştur. Günümüzde benzer fiyat farklılıkları vardır.
- Hammadde maliyeti, toplam karbon siyahı üretim maliyetinin yaklaşık %50 - 60’ını oluşturmakta, dolayısıyla hammadde alımı önemli bir rol oynamaktadır. Bununla beraber, buradaki konu, hammadde fiyatının mutlak tavanı değil, artan üretim maliyetini müşteriye yansıtma yeteneği olmaktadır. Emtia siyahlarının çoğu uygulamaları siyahlardaki, çok küçük veya yok denecek kadar az katma değeri beraberinde getiren azalan kükürt seviyeleriyle ilgisi bulunmamaktadır. Bu durum, artan üretim fiyatlarının müşteriye yansıtılmasını zorlaştırmaktadır. Bazı özel ürünlerde, ürünün kükürt seviyesinin çok düşük olması gerekmektedir ve bu durumda, gerekli düşük kükürtlü hammaddenin artan fiyatı, müşteriye yansıtılabilmektedir.
- Petrol pazar fiyatları, aşırı dalgalanmalara tabi olmuştur. Özellikle şu anda böyle bir durum söz konusudur. ICBA, üretimin önemli bir bölümü güçlü müşterilerle yapılan uzun süreli sözleşmelere dayandığından, fiyatlardaki dalgalanmaların (ayrıca, yüksük kükürtlü hammadde fiyatları) her zaman müşteriye yansıtılamadığını (anında) belirtmiştir. Bu, bir önceki bakış açısına daha dengeli bir bakış açısı getirmekte ancak, münferit tesislerle ilgili fiili durumu değiştirmemektedir.
- Düşük kükürtlü hammaddeye yönelik artan talebin, fiyat artışlarına yol açma ihtimali bulunmaktadır.
- Kısa hammadde pazarı (fiyat bakımından), Avrupa karbon siyahı sanayisinin hammaddeyi ABD’den ithal etmesi ile açıklanmaktadır.
- Düşük kükürtlü otomotiv yakıtları üretimi yönünde bir eğilim söz konusu olup, bu eğilim aynı zamanda, rafinerilerdeki artan (hidro) kükürt gideriminden dolayı, karbon siyahı sanayisi için düşük kükürtlü hammadde bulunabilirliği üzerinde olumlu bir etki doğurabilecektir.

Yukarıda belirtilen yönler, düşük kükürtlü hammadde kullanımının ekonomik sonucunun oldukça önemli olabileceği ve bazı durumlarda, tesis kar marjlarını aşabileceğini göstermektedir.

Diğer taraftan, ticari olarak faal üç tesisten (bakınız yukarıda Tablo 4.15) – bu tesislerden ikisi neredeyse yalnızca emtia kauçuk siyahları üretmektedir – edinilen deneyimler, yerel koşullara göre, düşük kükürtlü hammadde ile işletimin ekonomik olarak uygulanabilir olduğunu göstermektedir.

Bununla beraber, hem İsveç hem Hollanda tesislerinin yerel olarak elde edilebilir düşük kükürtlü hammaddelere erişimlerinin görece iyi olduğu ve yerel çevre kuralları ve diğer yerel düzenlemeler ve teşvikler nedeniyle, bu tesislerin, en azından kısmen, düşük kükürtlü karbon siyahı üretiminde uzmanlaştığı unutulmamalıdır. Bu nedenle, bu üç tesis, genelde küresel pazardan ithal edilen FCC hammadde teslimine daha bağımlı olan Avrupa karbon siyahı sanayisinin bütününe temsil etmemektedir.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Atmosfere verilen SO_x emisyonları azaltılarak çevrenin korunması.

Örnek tesisler

Üç Avrupa tesisi, düşük kükürtlü hammadde kullanımı konusunda bağlılık göstermiştir (bakınız “Tanım” maddesinde verilen Tablo 4.15).

Referans literatür

[47, InfoMil, 2002] ve [54, EIPPCB, 2004].

4.4.3 Kuyruk gazı yakma cihazları ve enerji geri kazanımı

Tanım

Kuyruk gazı önemli miktarlarda hidrojen, karbonmonoksit, metan ve etan/asetilen içermektedir (bakınız Tablo 4.8). Bu bileşikler karbon dioksit (CO₂) ve suda (H₂O) yakılmakta ve enerji geri kazanımı için kullanılmaktadır (bakınız 4.3.5 no’lu madde). Ayrıca, kuyruk gazı, tamamı toksik ve çok kokulu olan indirgenmiş kükürt bileşikleri (CS₂, COS ve H₂S) ve azot bileşikleri (HCN ve NH₃) içermektedir (bakınız Tablo 4.8). Yanma sırasında, kükürt bileşikleri daha az toksik olan SO₂’ye dönüştürülmektedir. Azot oksitleri ise, inert N₂ ve daha az toksik olan NO_x’e dönüştürülmektedir.

Karbon siyahı üretim tesislerinde kuyruk gazlarının yakılması için mevcut durumda kullanımda olan dört cihaz tipi şöyledir:

1. Ürün kurutucu yanma odaları
2. Kazanlar veya kombine ısı ve güç (CHP) tesisleri
3. Alev bacaları
4. Diğer termal yakıcılar

Ürün kurutucuları, yaş topaklanmış karbon siyahını kurutmak için kullanılmaktadır. Bugünlerde, kuyruk gazının bir kısmı, ısıyı kullanmak için yakılmaktadır. Üretilen kuyruk gazının yüzde 15 - 30’u, ürün kurutucularında yakılabilmektedir. Bu, ilgili tesiste satın alınan yakıt tüketimini (doğal gaz) azaltacaktır.

Kuyruk gazı, kazanda yakılabilmektedir. Bazı zamanlar yüksek kuyruk gazlarının nem içeriği, dolayısıyla görece düşük kalorifik değerlerinden (1,7 – 3,8 MJ/m³) dolayı veya karbon siyahı üretiminde sınıf değişiklikleri için gerekli kısa sürelerde yanmayı desteklemek amacıyla ilave yakıt eklenmektedir. Yüksek basınçlı kızgın buhar üretilerek, karbon siyahı tesisinde çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Bununla beraber, kuyruk gazının tamamı yakıldığında, karbon siyahı tesislerinde, üretilen buharın tamamını kullanacak bir yer kalmamaktadır. Bu nedenle, geriye kalan buhar, pazarı bulunan komşu sanayiye ihraç edilmekte veya hava soğutucular ya da su soğutmalı ısı eşanjörleri ile yoğunlaştırılmaktadır. CHP, eş zamanlı olarak elektrik (güç) ve yüksek basınçlı kızgın buhar (ısı) üretmektedir. Üretilen buharın miktarı, elektrik üretiminden dolayı bağımsız bir kazandaki miktarın altındadır. CHP yalnızca, elektrik satışından elde edilebilecek gelir, CHP tesisine yatırımı haklı çıkardığında kullanılmaktadır.

Ayrıca, yukarıda belirtilen cihazlarla gerçekleştirilen enerji geri kazanımı olmadan kuyruk gazını yakmak için alev bacaları kullanılabilmektedir. Kuyruk gazının düşük kalorifik değerinden dolayı, karbon siyahı tesislerindeki alev bacaları, petrol sanayisindekilerden (örneğin, rafineriler) tasarım olarak farklıdır. Karbon siyahı tesisinde, alev bacasının çapı, alevle temas eden gaz akışını yavaşlatmak için büyütülmektedir. Kuyruk gazındaki yavaşlama, alev kararlılığını ve alev ile kuyruk gazı arasındaki temas süresini artırmaktadır. Karbon siyahı tesislerinde alev kararlılığını sağlamak için, alev bacası ucuna bir rüzgar siperi yerleştirilmektedir. Ayrıca, karbon siyahı üretim tesisleri alev bacalarının normal olarak dumansız olduğu ve buhar kaplamaları veya hava fanlarına ihtiyaç duymadığı görülmektedir. Buna ek olarak, söz konusu alev bacaları, NO_x üretimini en aza indirecek şekilde konfigüre edilmektedir. Son olarak, karbon siyahı tesisleri kuyruk gazı alev bacalarının, daha az radyasyon ısısı bulunduğu için hidrokarbon alev bacaları kadar uzun olmak zorunda olmadığı görülmektedir.

Diğer termal yakıcılar ve alev bacalarının asıl görevi kuyruk gazının yakılması olsa da verimlilik, maliyet ve tasarımları farklıdır. Alev bacası, bir açık borunun ucunda alevin (atmosfere açık) üretildiği basit bir tasarıma sahipken, termal yakıcının alevi, bir yanma odasına kapatılmaktadır. Alev kapatıldığından, sıcaklık ve kuyruk gazının alevle temas halinde kalma süresi kontrol edilmektedir. Bir termal yakıcının sıcaklığı 650 - 1000 °C arasında değişmekte veya daha yüksek olmaktadır. Yüksek işletim sıcaklığı ve uzun kalış süresinin bir dezavantajı, termal NO_x üretiminin artmasıdır. Yanma odasının yanı sıra doğal gaz ve hava fanı için bir yakıcı yönetimi sistemi gereklidir. Termal yakıcılar, ürün kurutucuları ve kazanlar veya CHP tesislerine benzer yanma verimlilikleri sağlayabilmektedir. Termal yakıcılar normalde, alev bacaları gibi, yalnızca tesisin enerji gereksiniminin üzerindeki fazla kuyruk gazının bertarafını kolaylaştırmak için kullanılacaktır.

Tüm karbon siyahı tesislerine doğrudan uygulanabilir olmayabilse de burada aşağıda belirtilen dokümanlarda yer alan bilgi ve verilere de atıf yapılmaktadır:

- İç enerji piyasasındaki yararlı ısı talebine dayalı kojenerasyonun desteklenmesi hakkında Şubat 2004 tarihli, 2004/8/EC sayılı Konsey Direktifi
- Kimya Sektöründeki Ortak Atıksu ve Atık Gaz İşlem/Yönetim Sistemleri (CWW) MET-REF.

Elde edilen çevresel yararlar

Kuyruk gazının toksik ve kokulu özellikleri kuyruk gazının yakılmasıyla büyük oranda giderilmekte, dolayısıyla karbon siyahı üretiminin çevre üzerindeki etkisi azaltılmaktadır.

Çapraz ortam etkileri

Kuyruk gazlarının toplam kalorifik değeri düşük olduğu ve büyük miktarlarda kuyruk gazı üretildiğinden, karbon siyahı tesisleri genelde, kullanılabilir enerjinin yalnızca bir bölümünü kullanmaktadır. Enerji için bir yerel dış müşteri bulunmaması halinde, fazla kuyruk gazı, ısı geri kazanımı olmadan alev bacalarında yakılmak veya tahliye edilmek ya da kazanlarda üretilen buhar, yoğunlaştırılmak durumundadır. Bu durumda, enerji kaybı oluşmaktadır (bakınız yukarıda “Tanım” maddesi ve aşağıda “İşletim Verileri” maddesi).

Kuyruk gazı tahliye seçeneğiyle karşılaştırıldığında, aşağıdaki çapraz ortam etkileri yalnızca bu teknik için geçerlidir: a) belli miktarda ilave yakıt (doğal gaz) kullanılması, (b) artan, termal olarak endüklenen NO_x emisyonları.

İşletim verileri

Avantajları:

Kuyruk gazı ile üretilen enerjinin geri kazanımı, karbon siyahı sanayisi için çok yararlı olabilmektedir ve bu sanayinin ister elektrik ister termal olsun bu şekilde üretilen enerjiden yararlanmasını sağlayacaktır. Geri kazanılabilecek potansiyel enerji, kuyruk gazlarının kalorifik değerine bağlıdır ve üretilen 17 - 30 GJ/t karbon siyahı arasında değişmektedir. Karbon siyahı tesisinin kendi gereksinimlerinden geriye kalan fazla enerji, bir pazarın var olduğu kabul edilerek bir dış müşteriye satılabilmektedir. Alev bacalarının NO_x emisyonlarının, alev bacasının termal NO_x üretiminin daha düşük olmasından dolayı, termal yakıcılar/kazanların NO_x emisyonlarının altında olması beklenmektedir.

Dezavantajları:

Kuyruk gazlarının enerjisinin tamamının geri kazanıldığı tesisler, üretilen enerjinin (buhar/elektrik) yalnızca bir kısmına ihtiyaç duymakta veya yalnızca bir kısmını kullanmaktadır. Bir dış müşterinin bulunması bu sorunu çözebilecektir. Bununla beraber, buhar/elektrik için bir dış müşteri bulmak genelde zor ve CHP tesislerinin maliyetleri büyük olmaktadır.

Uygulanabilirlik

Karbon siyahı sanayisinde, toprak kurutucularda kuyruk gazı kullanımı, birincil uygulama olarak kanıtlanmıştır. Çoğu karbon siyahı üretim tesisi teknik olarak bir kazan veya CHP tesisi kurabilmeli, dolayısıyla üretilen enerjiyi geri kazanabilmeli ve kullanabilmelidir. Kazan ve/veya CHP tesisleri, değişen derecelerde güvenilir olarak kabul edilmektedir. Daha basit işletimlerinden dolayı kazanların güvenilirliği, CHP'lere göre çok daha yüksektir. Kuyruk gazlarının tamamının yakılması halinde, ısı ve/veya güç fazlası üretilmektedir. Bu durumda, yerel pazarların bulunduğu yerlerde fazla buhar ve gücün satılması ve/veya yeniden kullanılması için ekonomik olanaklar gereklidir. Genellikle, karbon siyahı sanayisinde alev bacaları ve termal yakıcılar da uygulanmaktadır.

Tablo 4.16'da, Avrupa ve ABD'deki, kazan, CHP tesisleri, alev bacaları, termal yakıcılar veya bu yakma cihazlarının bir kombinasyonu bulunan bazı tesisler sunulmaktadır. Daha ayrıntılı özellikler, Tablo 4.17 ve Tablo 4.18'de verilmektedir. Bu tablolarda, ABD ve Avrupa'daki durum arasında büyük farklılıklar olduğu görülmektedir. ABD'de çoğunlukla alev bacaları termal yakıcılar bulunurken, Avrupa'da CHP ve kazanlar bulunmaktadır. Bunun nedeni olasılıkla, geçmişte enerjinin geri kazanımı yatırımlarını daha cazip kılmış olan yüksek enerji fiyatıdır. Aynı durum bugün de geçerliliğini korumaktadır. ABD'de, asıl dikkat, toksik ve kokulu kuyruk gazı emisyonlarının azaltılmasına verilmiştir. Bu bakış açısından, alev bacaları ve termal yakıcılar ekonomik olarak daha cazip görünmektedir.

Tablo 4.16'da, Avrupa ve ABD'deki kuyruk gazı yakma kontrol cihazları (ürün kurutucular hariç) verilmektedir. Avrupa'daki çoğu tesiste, bu cihazların bir kombinasyonu kullanılmaktadır.

Kontrol cihazı	Avrupa	ABD	Toplam
Kazan	10	3	13
Kombine Isı ve Güç (CHP)	13	-	13
Alev bacası	7	8	15
Termal yakıcı	1	8	9
Kontrol yok	1	3	4
Kuyruk gazı satışı	2	-	2
Yok (bilinmiyor)	4	2	6

Tablo 4.16 Avrupa ve ABD kuyruk gazı yakma kontrol cihazları [47, InfoMil, 2002]

Tablo 4.17'de ise, Avrupa (Rusya hariç) karbon siyahı tesislerindeki kuyruk gazı yakma cihazları özetlenmektedir.

Yer (Ülke)	Proses	Kuyruk gazı yakma cihazı
Rozenburg (Hollanda)	Fırın siyahı	CHP ve kazan
Berre L'etang (Fransa)	Fırın siyahı	CHP ve alev bacası
Stanlow (Birleşik Krallık)	Fırın siyahı	CHP ve alev bacası
Puerto de Zierbena (İspanya)	Fırın siyahı	Kazan ve alev bacası
Ravenna (İtalya)	Fırın siyahı	CHP ve alev bacası
Valasske-Mezirici (Çek Cumhuriyeti)	Fırın siyahı	Kuyruk gazı satışı
Lillebonne (Fransa)	Fırın siyahı	Kazan ve alev bacası
Avonmouth (Birleşik Krallık)	Fırın siyahı/termal siyahı	CHP
Hannover (Almanya)	Fırın siyahı	CHP
Santander (İspanya)	Fırın siyahı	Kuyruk gazı satışı
S. Martino di Trecate (İtalya)	Fırın siyahı	CHP ve yakıcı
Tiszaújvaros (Macaristan)	Fırın siyahı	Kazan
Botlek (Hollanda)	Fırın siyahı	CHP ve kazan
Malmö (İsveç)	Fırın siyahı	CHP ve kazan
Ravenna (İtalya)	Fırın siyahı	CHP ve kazan
Hürth-Kalscheuren (Almanya)	Fırın/gaz/lamba siyahı	CHP ve alev bacası
Sines (Portekiz)	Fırın siyahı	Kazan ve baca gazı (vent)
Ambès (Fransa)	Fırın siyahı	Kazan
Jaslo (Polonya)	Fırın siyahı	CHP ve kazan
Dortmund (Almanya)	Fırın/gaz siyahı	CHP ve alev bacası
Cutina (Hırvatistan)	Fırın siyahı	Yok (bilinmiyor)
Gliwice (Polonya)	Fırın siyahı	Yok (bilinmiyor)
Pitesti (Romanya)	Fırın siyahı	Yok (bilinmiyor)
Willebroek (Belçika)	(*)	Yok (bilinmiyor)
(*) Özel uygulamalar (örneğin, pil, elektronik) için karbon siyahı üretimi özel prosesi		

Tablo 4.17 Avrupa karbon siyahı tesisleri kuyruk gazı yakma cihazları özeti [47, InfoMil, 2002]

Tablo 4.18'de, ABD karbon siyahı tesislerindeki kuyruk gazı yakma cihazları özetlenmektedir.

Yer (Eyalet)	Proses	Kuyruk gazı yakma cihazı
Canal (Louisiana)	Fırın siyahı	Termal yakıcı
Ville Platte (Louisiana)	Fırın siyahı	Alev bacası
Pampa (Teksas)	Fırın siyahı	Yok
Ohio River (Wyoming)	Fırın siyahı	Alev bacası
Marshall (Wyoming)	Fırın siyahı	Yok
North Bend (Louisiana)	Fırın siyahı	Termal yakıcı
El Dorado (Arkansas)	Fırın siyahı	Termal yakıcı
Hickock (Kansas)	Fırın siyahı	Yok
Ponca City (Oklahoma)	Fırın siyahı	Termal yakıcı
Phenix City (Alabama)	Fırın siyahı	Termal yakıcı
Sunray (Teksas)	Fırın siyahı	Alev bacası
Ivanhoe (Louisiana)	Fırın siyahı	Alev bacası
Aransas Pass (Teksas)	Fırın siyahı	Alev bacası
Belpre (Ohio)	Fırın siyahı	Alev bacası/termal yakıcı
Borger (Teksas)	Fırın siyahı/termal siyahı	Kazan
Echo (Teksas)	Fırın siyahı	Termal yakıcı/kazan
Baytown (Teksas)	Fırın siyahı	Alev bacası
Addis (Louisiana)	Fırın siyahı	Alev bacası
Big Spring (Teksas)	Fırın siyahı	Termal yakıcı
Borger (Teksas)	Fırın siyahı	Kazan
Baytown (Teksas)	Asetilen siyahı	Yok (bilinmiyor)
Los Angeles (Kaliforniya)	Lamba siyahı	Yok (bilinmiyor)

Tablo 4.18 ABD karbon siyahı tesisleri kuyruk gazı yakma cihazları özeti [47, InfoMil, 2002]

Ekonomik etkenler

CHP'nin ekonomik uygulanabilirliği, yerel elektrik bedelleri ve fazla elektrik için alınabilecek fiyata bağlıdır. Kazanın ekonomik uygulanabilirliği, kazandaki buhar ihtiyacı ve buhar satışından elde edilebilecek gelirlere bağlıdır.

Genelde, yüksek basınçlı kızgın buhar (100 bar, 530 °C) üreten bir kazanın yatırım maliyetleri, 115000 avro/ton buhar/saat (100 ton/saat tesis) ile 70000 avro/ton buhar/saat (200 ton/saat) arasında değişmektedir [47, InfoMil, 2002]. Karbon siyahı sanayisinde, genellikle ünite maksimum 100 ton/saat aralığında olacak bu, 11,5 milyon avro yatırımla sonuçlanacaktır. Bu, Tablo 4.19'da sunulan karbon siyahı sanayisi tarafından verilen rakama uygundur.

Tablo 4.19'da, avro cinsinden, ICBA tarafından belirtilen karbon siyahı sanayisi alev bacaları, yakma tesisleri, kazan ve CHP brüt yatırım maliyeti verilmektedir.

Yakma cihazı tipi	Brüt yatırım maliyeti (avro)
Yakıcı	0,5 - 1,5 milyon
Yakma Tesis	5 - 15 milyon
Kazan	10 - 15 milyon
Kombine ısı ve güç	15 - 25 milyon
Varsayımlar: Tipik tesis büyüklüğü, 75 kt/yıl karbon siyahı üretimidir; mühendislik, montaj ve ilave ekipman (bacak, kontroller, temeller, vb.) dahil toplam kurulum maliyetleri; yakma cihazlarına kuyruk gazı taşıma sistemi hariç.	

Tablo 4.19 Karbon siyahı sanayisi alev bacaları, yakma tesisleri, kazan ve CHP brüt yatırım maliyeti [47, InfoMil, 2002]

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Kuyruk gazı yakma ile ilgili temel itici gücü, enerji geri kazanımı ve atmosfere verilen kokulu ve toksik emisyonların azaltılması oluşturmaktadır.

Örnek tesisler

Avrupa'da (Rusya hariç) 24, ABD'de 22 karbon siyahı tesisi bulunmaktadır. Daha fazla bilgi için, yukarıda "Uygulanabilirlik" maddesine bakınız.

Referans literatür

[47, InfoMil, 2002], [54, EIPPCB, 2004], [86, The Council of the EU, 2004].

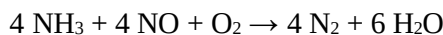
4.4.4 Seçici katalitik olmayan indirgeme (SNCR)

Tanım

NO_x emisyonları, yanma prosesi sırasında kontrol edilebilmekte veya "boru sonu" teknolojileri ile işleme tabi tutulabilmektedir. Yanma sırasında NO_x emisyonlarının kontrolü, 4.4.1 no'lu maddede açıklanmıştır. NO_x emisyonlarının azaltılmasına yönelik ticari olarak mevcut "boru sonu" teknolojileri, Seçici Katalitik Olmayan İndirgeme (SNCR) ile Seçici Katalitik İndirgeme'dir (SCR). SNCR ve SCR aynı mekanizmaya dayanmakta, katalizör kullanımıyla SCR, SNCR'den ayrılır.

SCR prosesi 4.4.5 no'lu maddede ayrıca ele alınmaktadır. Bu bölümde ağırlık, SNCR prosesine verilmektedir.

SNCR, NO_x emisyonlarının azaltılmasına yönelik ticari olarak mevcut olan bir prosestir. SNCR prosesinde, NO_x emisyonlarının azaltılması için kimyasal olarak amonyak (NH₃) kullanılmaktadır. NH₃ ile NO_x arasındaki temel reaksiyon aşağıda verilmektedir.



Yukarıda belirtilen kimyasal reaksiyon hızlı olup, normalde 0,1 saniyeden kısadır. Bununla beraber, uygulamada, daha uzun kalış sürelerine (saniyelere kadar çıkan) ihtiyaç vardır. Reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklık aralığı, sıcaklık penceresi olarak adlandırılmaktadır. NH_3 , 850 - 1150 °C arasında NO_x ile daha etkin bir şekilde reaksiyona girmektedir. Sıcaklığın çok yüksek olması halinde, bir rakip reaksiyon istenmeyen NO_x üretmektedir. Sıcaklığın çok düşük olması halinde, NO_x indirgeme verimliliği azalmakta, artık amonyak emisyonu (NH_3 kaçağı) oluşabilmektedir.

NH_3 , baca gazına, gaz emisyonun doğrudan enjeksiyonu yoluyla verilebildiği gibi, bir sulu çözeltinin enjeksiyonu yoluyla da verilebilmektedir. Birinci durumda, sıvı susuz formunda amonyak, bir evaporatörde gaz amonyaka dönüştürülerek, bir taşıyıcı gazla (düşük basınçlı buhar veya basınçlı hava) baca gazı akımına enjekte edilmektedir. Yöntem olarak sulu çözelti enjeksiyonunun seçilmesi halinde, en yaygın kullanılan çözeltiler amonyum hidroksit (NH_4OH) veya üredir ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$).

Gaz amonyak ve amonyum hidroksit enjeksiyonları, üreye göre daha düşük uygun reaksiyon sıcaklıklarına, sırasıyla 1000 – 1150 °C'ye göre 950 – 1050 °C, sahiptir. Yüksek NO_x indirgemesi (%50 – 80) elde etmek için baca gazında ayıraçlar ve NO_x 'in uygun sıcaklıkta doğru bir şekilde karıştırılmasının elzem olduğu belirtilmektedir. Uygun sıcaklığı karşılamak ve sıcaklık dalgalanmalarını dengelemek için, farklı kademelerde birçok enjektör nozulu ve sıcaklık kayıt cihazı tesis edilmek durumundadır.

Burada ayrıca, özellikle Kimya Sektöründeki Ortak Atıksu ve Atık Gaz İşlem/Yönetim Sistemleri (CWW) MET-REF'te yer alan bilgilere atıf yapılmaktadır.

Elde edilen çevresel yararlar

Seçici Katalitik Olmayan İndirgeme (SNCR), atmosfere verilen NO_x emisyonlarının azaltılması için uygulanan “boru sonu” prosesidir.

Çapraz ortam etkileri

SNCR, karbon siyahı sınıfı değişikliği ve diğer işletim değişikliği (örneğin, kuyruk gazı akışı değişikliği) dönemlerinde kontrolü daha güç olan belli miktarda amonyak kaçağı ile ilişkilendirilmektedir. Buna ek olarak, 280 °C'nin altında, amonyak kaçağı baca gazında tuz birikintileri oluşturarak, amonyum bisülfat partikül maddesi ve korozyon emisyonuna yol açacaktır. Bu birikintiler, işletim sıcaklığı 280 °C'nin üzerine çıkarılarak önlenmektedir ancak bu durum, kazan verimliliğinde %7 - 10 kayba yol açacaktır. Ayrıca aşağıda “İşletim Verileri” maddesine bakınız.

İşletim verileri

Avantajları: Elektrik santrallerinde %50 - 80 NO_x indirgeme seviyeleri elde edilmektedir. Görece yüksek NO_x seviyelerinin gözlemlendiği karbon siyahı sanayisinde (ayrıca bakınız aşağıda “Örnek Tesisler” maddesi) yaklaşık %60 performans sağlanabilmektedir [47, InfoMil, 2002]. SNCR, Seçici Katalitik İndirgeme'de (SCR) olduğu gibi herhangi bir katalizör gerekmemesi (bu, daha az sermaye demektir) bakımından cazip bir prosestir.

Dezavantajları: SNCR, belli miktarda amonyak kaçağı ile ilişkilendirilmektedir. Genel sanayi uygulaması, kararlı koşullarda bu kaçağın normal NO_x indirgeme performansı aralığında 15 ppmv'nin altında tutulabildiğini göstermektedir. Karbon siyahı sanayisindeki deneyimler, karbon siyahı sınıfı değişikliği ve diğer işletim değişikliği (örneğin, kuyruk gazı akışı değişikliği) dönemlerinde amonyak kaçağının kontrolünün daha güç olduğunu göstermiştir.

Ayrıca, 280 °C altında ve SO_x varlığında, amonyak kaçağı, tuz birikintileri oluşturabilmektedir (bakınız yukarıda “Çapraz Ortam Etkileri” maddesi).

Birikinti sorununun ele alınmasıyla ilgili çeşitli çözümler aşağıda özetlenmektedir:

- Reaksiyon bölgesi çıkışında amonyak içeriğinin 5 ppmv'nin altında tutulması
- Baca gazı sıcaklığının 280 °C'nin üzerinde tutulması
- Ekipmanın, tıkayıcı durumlar önlenecek ve temizleme sıklığı artacak şekilde boyutlandırılması

Baca gazı sıcaklıklarının, 280 °C'nin üzerinde tutulması güvenilir bir stratejidir. Kaçınılmaz olarak bu kazanda %7 - 10 gibi bir verim kaybıyla sonuçlanacaktır. Bu durum, SNCR'nin ekonomik etkenleri ve çapraz ortam etkileri üzerinde önemli bir baskı oluşturmaktadır – bakınız aşağıda “Ekonomik Etkenler” maddesi [47, InfoMil, 2002].

Buharlaştırma ve amonyak çözeltisinin ortam sıcaklıklarından yaklaşık 1100 °C'ye kadar ulaşan sıcaklıklarda ısıtılması, baca gazları ile sağlanan ısıya ihtiyaç duymaktadır. Bu, kazan verimini %1'in biraz üzerinde azaltmaktadır 1 % [47, InfoMil, 2002].

Bir SNCR sisteminin doğru işletimi, önemli miktarda amonyak kaybı gerçekleşmesini önlemek ve yüksek NO_x dönüştürüm seviyelerini sürdürmek için amonyak ve NO_x'in sürekli izlenmesini gerektirmektedir. Bununla beraber, deneyimler, ticari elektrik santrallerinde başarılı bir şekilde uygulanan NO_x ve amonyakla ilgili sürekli ölçüm cihazlarının, karbon siyahı tesislerinde güvenilirliğinin azaldığını ortaya koymuştur. Bu kısmen ölçüm sisteminin algılama kafasına uzanan borulardaki tuz birikintileri, kısmen de baca gazlarındaki çok yüksek su içeriğinden kaynaklanmıştır (bakınız aşağıda “Örnek Tesisler” maddesi).

Gaz veya sıvılaştırılmış amonyağın depolanması ve kullanımı, güvenlik riskinin artması sonucunu doğurmaktadır. Amonyağın çoğu ülkede bulunan güvenlik kurallarına göre taşınması ve depolanması ile ilgili güçlük ve maliyetler, sulu amonyak çözeltilerinin veya üre çözeltileri gibi diğer kimyasalların kullanımını avantajlı hale getirmektedir. Bununla beraber, üre kullanımı, yan ürün olarak azot oksit (N₂O) oluşumuna yol açabilmektedir.. Azot oksit, bir sera gazıdır ve bu gazın oluşması, SNCR'nin genel çevre performansı üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olacaktır.

SNCR uygulamasıyla ilgili çok sayıdaki muhtemel dezavantajdan, SNCR'nin, dikkatli bir şekilde değerlendirilmesi gereken bir teknik olduğu sonucuna varılabilmektedir. Dezavantajları, belli durumlarda bu tekniğin yararlarının önüne geçebilmektedir [47, InfoMil, 2002].

Aşağıda, İsveç'te bir karbon siyahı tesisinde SNCR uygulamasıyla ilgili işletim bilgileri verilmektedir:

- Uygulama 1995'te kuyruk gazlı CHP'ye tesis edilmiştir. Uygulamanın tesis edilme gerekçesini, büyük ihtimalle kullanılan hammaddeden kaynaklanan beklenmedik şekilde yüksek NO_x emisyonu seviyeleri oluşturmuştur. Uygun işletim koşulları, bir başka ifadeyle karbon siyahı üretimi ve CHP'nin kararlı işletimi, altında %70'in üzerinde NO_x indirgemesi sağlanabilmektedir [47, InfoMil, 2002]. Bununla beraber, her sınıf değişikliği sonrasında, yeniden uygun işletim koşullarına ulaşmaya kadar, kuyruk gazı bileşiminde, dolayısıyla NO_x bir değişiklik meydana gelmektedir. Bu nedenle, izin koşulları, yıllık ortalama olarak ortalama %60 NO_x indirgemesi gerektirmektedir. Ayrıca izin, aylık ortalama olarak amonyak kaçağının 15 ppmv'nin altında (%1,5 O₂'de) olmasını gerektirmektedir.
- Ayrıca, 1995'te, NO_x ve NH₃ için bir izleme tesisi kurulmuştur. Bu tesis, analiz için ya gazda kızılötesi fotometri kullanılarak, ısıtılmış kanallarda (200 °C) bacadan sürekli çekiş yapılarak çalışmaktadır. Prensip, bu tesisin algılama sınırı düşük, hassasiyeti yüksektir. Bu, elektrik santralleri için son teknoloji ürünü ekipman olmayı sürdürmektedir. Bununla beraber, ölçüm ekipmanının, amonyak enjeksiyonunun etkin ve hızlı kontrolünü sağlamak için gereken hız ve güvenilirlikte veri sağlamadığı görülmüştür. Karşılaşılan belirli sorunlar: baca gazında, NO_x ölçümüyle girişim oluşturan yüksek su içeriği; baca - analizör arasındaki kanallarda, amonyak ölçümleriyle girişim oluşturan amonyum bisülfat birikmesi. Bu sorunlar büyük ölçüde karbon siyahı sanayisine özgü sorunlar olarak durmaktadır. Şu ana kadar, ölçüm ekipmanı tedarikçileri bu sorunu mevcut ekipmanla çözmeyi başaramamıştır. Tesis, kendi izleme sorunlarını çözmeye çalışmıştır.
- Ayrıca tesis, ısı eşanjörlerindeki tuz birikintileriyle ciddi sorunlar yaşamıştır. Bu, kazan verimi kaybına yol açmıştır. Ayrıca, devreye alma ve kapatma sırasında ayrıca sınıf değişikliklerinde çiy noktasının sık sık aşılmasıyla birlikte, ısı eşanjörlerinde ciddi korozyon yaşanmıştır. Sıcaklığın 280 °C'nin altında olduğu bir ısı eşanjörü bölgesinde sorunlar meydana geldiği unutulmamalıdır. Kazan başlangıçta optimize edilmiş enerjinin geri kazanımı için tasarlandığından tesisin ısı eşanjörünü değiştirmesi mümkün değildir.

Uygulanabilirlik

Prensipte SNCR, 850 - 1150 °C aralığında sıcaklık penceresinin bulunduğu durumda uygulanabilir. Karbon siyahı sanayisinde, bu pencere, karbon siyahı reaktöründe ve kuyruk gazı yakma cihazının/cihazlarının içinde veya bu cihazdan/cihazlardan sonra oluşmaktadır.

SNCR uygulamasının, reaktörde mümkün/yararlı olmamasının birçok nedeni vardır:

- SNCR, karbon siyahı üretim prosesini bozmaktadır. Amonyak enjeksiyonunun, karbon siyahı özellikleriyle girişim oluşturmaması ve ürün kalitesi üzerinde olumsuz bir etki doğurması beklenmektedir.
- Reaktördeki yüksek gaz hızlarından (450 m/sn'ye kadar) dolayı, gazların reaktörde kalış süresi, NH_3 ile NO_x arasında herhangi bir önemli reaksiyona izin vermeyecek kadar kısa olmaktadır.
- Bunun dışında, reaktör gazlarındaki NO_x seviyesi oldukça düşüktür. Karbon siyahı tesislerindeki NO_x 'in çoğu, özel yakma cihazlarında kuyruk gazının yakılması sırasında oluşan termal NO_x ve yakıt NO_x 'idir. Bu nedenle, karbon siyahı reaktöründe NO_x indirgemesine odaklanmak sonuç vermeyecektir.

Dolayısıyla, karbon siyahı tesislerinde SNCR uygulanacak yer olarak geriye yalnızca, kuyruk gazları yakma cihazlarının (bir başka ifadeyle kazan veya termal yakıcı) içi veya hemen sonrası kalmaktadır.

SNCR sistemleri en iyi, gerekli sıcaklık penceresine kolay ve sürekli bir şekilde ulaşılabilirdiği zaman çalışmaktadır. Dolayısıyla, kararlı işletim koşulları, performansın yararına olmaktadır. İşletim koşulları kararlı olmadığı zaman, önemli NO_x emisyonu artışlarıyla sonuçlanan amonyak kaçağı (aşırı amonyak emisyonu) veya yetersiz NO_x işlemi söz konusu olabilmektedir. Bir karbon siyahı tesisinde, sık sık gerçekleştirilen sınıf değişiklikleri ve kurutucu talebindeki değişikliklerden dolayı kuyruk gazı akışındaki değişikliklerle birlikte her zaman kararlı olmamaktadır. Sınıf değişiklikleri, standart bir kauçuk siyahı tesisinde reaktör başına ayda yirmi kereye kadar çıkabilmekte ve normalde, kararlı bir reaktör işletimi ve kuyruk gazı bileşimine ulaşmak için 0,5 - 4 saat gerekmektedir.

Bu süre, pigment ve özel kauçuk sınıfları için daha uzun olabilmektedir. Kurutucu talebindeki bir değişiklik genellikle aynı zamanda üretilen sınıfla ilgili olmaktadır. Bu değişiklikler sırasında, kuyruk gazının farklı akış ve kalorifik değeri, yakma cihazı içindeki ve sonrasındaki sıcaklık dağılımını etkilemektedir. Bu, yeni bir kararlı duruma ulaşınca kadar SNCR performansında bir düşüşle sonuçlanabilmektedir.

SNCR performansı, enjeksiyon odasında sıcaklığın ve bacada amonyak kaçağı ve NO_x 'in sürekli ölçümü yoluyla izlenebilmektedir. Parametrelerin, önceden ayarlı seviyeleri aşması halinde normalde otomatik düzeltici önlemler alınmaktadır. Bu önlemler, enjeksiyon konfigürasyonunun değiştirilmesi ve amonyak enjeksiyonunun artırılması veya azaltılmasından oluşabilmektedir. Normalde, işletim koşullarındaki küçük dalgalanmalar bu yolla yeterli bir şekilde kontrol edilebilmektedir. Bir sınıf değişikliği sırasında ve sonrasında yanma koşullarındaki değişiklik, izleme verilerinin ayrıca analizini gerektirebilmektedir. Her farklı sınıf için, varsayılan amonyak enjeksiyon programlarıyla çalışmak yararlı olabilmektedir. Karbon siyahı tesisleri baca gazındaki NH_3 ve NO_x izlemesinin, amonyum sülfat varlığı ve baca gazlarının yüksek su içeriğinden dolayı karmaşık olduğu unutulmamalıdır. Bu, SNCR'nin performansı veya uygulanabilirliğini doğrudan etkilemese de SNCR performansının kontrolünün doğru şekilde yapılmasını tehlikeye atmaktadır.

SNCR, AB'de yalnızca bir tesiste kuruludur; ICBA, bu tekniğin başarılı bir şekilde ortaya konulmadığını düşünmektedir.

Aşağıda “Örnek Tesisler” maddesinde bu konuda daha fazla bilgi verilmektedir.

Ekonomik etkenler

Enerji valorizasyonu ile birlikte İsveç örneği:

İsveç tesisinin (aşağıda “Örnek Tesisler” maddesinde belirtilmektedir) yıllık çevre raporu, tesisin ekonomik verileri ve Hollanda maliyet etkinlik metodolojisine göre, bu tesis için 0,84 - 0,91 avro indirgeme / NO_x kg'lık bir maliyet etkinliği hesaplanabilmektedir.

Bu aynı zamanda, eski ölçüm ekipmanı ve ısı eşanjörlerinin erken amortismanı ile yeni ölçüm ekipmanı ve ısı eşanjörlerinin normal amortisman maliyetini içermektedir.

Bununla beraber, yukarıda belirtilen rakam değerlendirilirken aşağıdaki yönlerin dikkate alınması gerekmektedir:

- Azalan kazan verimiyle ilişkili maliyetlerin valorizasyonu yapılmamıştır (valorizasyon için bakınız aşağıda).
- İsveç tesisinin ilk NO_x seviyeleri yüksek olmuştur, bu durum görece düşük maliyet etkinliği rakamlarıyla sonuçlanmaktadır. Daha düşük ilk NO_x değerine sahip tesislerde rakamlar muhtemelen daha yüksek olacaktır.
- Bu testteki hammadde kükürt seviyeleri düşüktür. Daha yüksek kükürt (S) seviyeleri olan uygulamalarda, daha sık muayene ve bakım ile aşırı durumlarda, daha yüksek ekipman yenileme oranlarına yol açan amonyum bisülfat birikintileri oluşumuna daha fazla dikkat edilmelidir.

Azalan kazan verimi maliyetleri (genel):

Azalan kazan verimi, önemli bir maliyet faktörü sunabilmektedir. Kazan veriminin azaldığı kabul edilebilir zira baca gazları, amonyum bisülfat birikintileriyle muhtemel sorunların çıkmasını önlemek için 280 °C'nin altında sıcaklıklara soğutulmamalıdır. Amonyak enjeksiyonu içermeyen normal yüksek kükürlü uygulamalarda, yaklaşık 180 °C'ye kadar inen baca gazlarında ısı geri kazanımı sağlanabilmektedir. Bu 100 °C'lik fark, belli bir kalorifik değeri göstermektedir. Tahminen her 10 - 15 °C, %1 kazan verimini göstermektedir.

Buna ek olarak, sulu amonyak çözeltisinin buharlaşması ve ısıtılması, kazan verimini %1 civarında düşürmektedir. Genelde, SNCR tesis edildiğinde ve amonyum bisülfatla ilgili sıcaklık stratejisi uygulandığında kazan veriminde %10'luk düşüş beklenebilmektedir (bakınız “İşletim Verileri” maddesinde verilen dezavantajlar).

Ortalama 12 GJ/t karbon siyahı enerji geri kazanımı için, verim kaybı, 1,2 GJ/t karbon siyahını temsil edebilmektedir.

Kayıp enerjinin (örneğin) doğal gazla ikame edildiği kabulüyle verim kaybının valorizasyonu gerçekleştirilebilmektedir. Bu durumda, {1,2 GJ/t karbon siyahı} x {5 avro/GJ (fiyat seviyesi doğal gaz)} = 6 avro/ton karbon siyahı fazla maliyet hesaplanabilmektedir. Bu, 0,82 avro/NO_x kg fazla indirmeye karşılık gelmektedir. Bu teorik enerji kaybı projeksiyonunun, İsveç örneği (bakınız aşağıda “Örnek Tesisler” maddesi) üzerinde yapılması halinde, yaklaşık 1,7 avro/NO_x kg indirmeye hesaplanabilmektedir.

Bununla beraber, kayıp enerji maliyetlerinin hesabında belli engeller söz konusudur:

- Birçok karbon siyahı tesisinde baca gazları normalde 180 °C'ye kadar soğutulmamaktadır. 200 - 230 °C arası değerler de bulunmaktadır. Bu durumda, karşılık gelen enerji kaybı daha az olmaktadır.
- Hesaplama yalnızca, kayıp enerji normalde satılırsa veya bir başka enerji kaynağı ile ikame edilmek zorunda olursa bir anlam ifade etmektedir.
- Enerji kaybı, baca gazı ısı içeriğinin alt ucunda gerçekleşmektedir. Bu normalde, en düşük mali değerli aralıktır.
- Kayıp enerjinin hangi kaynakla ikame edilmesi gereği tartışılabilir. Bu kaynak, doğal gaz olabildiği gibi, buhar, bölgesel ısıtma, vb. de olabilmektedir.

Devam etmek için, 0,82 avro/NO_x kg, enerji kaybına ilişkin en kötü durum yaklaşımı için daha gerçekçi bir değer gösterebilmektedir.

Enerji kaybının daha gerçekçi bir maliyet hesabı için, referans noktası olarak yerel durumun dikkate alınması gerekmektedir.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Atmosfere verilen NO_x emisyonları azaltılarak çevrenin korunması.

Örnek tesisler

1985'ten bu yana, SNCR güç ve kimya sanayisi gibi birçok endüstri sektöründe yaygın olarak uygulanmıştır. Çoğu uygulama, doğal gaz yakıtlı tesisleri (düşük kükürt ve düşük toz) ifade etmektedir ancak, kömür ve ağır sıvı yakıtlı elektrik santralleri, kentsel atık yakma tesisleri ve cam ve çimento sanayilerinde birçok yüksek toz ve yüksek kükürlü uygulamalar bulunmaktadır [47, InfoMil, 2002]. ICBA'nın bildiği kadarıyla, dünya karbon siyahı sanayisinde, yalnızca bir tesiste SNCR tesis edilmiştir: kauçuk sanayisi için yılda yaklaşık 40000 ton karbon siyahı üretim oranına sahip İsveç Malmö'de yerleşik bir karbon siyahı tesisi.

Referans literatür

[47, InfoMil, 2002], [85, EIPPCB, 2004-2005].

4.4.5 Seçici Katalitik İndirgeme (SCR)Tanım

Seçici Katalitik İndirgeme (SCR), NO_x emisyonlarının azaltılmasına yönelik ticari olarak mevcut olan bir prosestir. SCR yönteminde, baca gazındaki NO_x derişimi, bir katalizörün varlığında, amonyak enjeksiyonu (NH₃) ile indirgenmektedir (bakınız Kimya Sektöründeki Ortak Atıksu ve Atık Gaz İşlem/Yönetim Sistemleri (CWW) MET-REF).

Bir karbon siyahı tesisinde, sık sık gerçekleştirilen sınıf değişiklikleri ve kurutucu talebindeki değişikliklerden dolayı kuyruk gazı akışındaki değişikliklerle birlikte her zaman kararlı olmamaktadır. Bu değişiklikler sırasında, kuyruk gazının farklı akış ve kalorifik değeri, yakma cihazı içindeki ve sonrasındaki sıcaklık dağılımını etkilemektedir. Bu, yeni bir kararlı duruma ulaşmaya kadar SCR performansında bir düşüşle sonuçlanabilmektedir.

Burada ayrıca, CWW MET-REF'te yer alan bilgi ve verilere atıf yapılmaktadır.

Elde edilen çevresel yararlar

Seçici Katalitik İndirgeme (SCR), atmosfere verilen NO_x emisyonlarının azaltılması için uygulanan “boru sonu” prosesidir.

Çapraz ortam etkileri

Katalizör tipini seçerken, artan toz yükü (örneğin, ana ürün filtresinin bir torbasının arızasında) dikkate alınmalıdır. SCR, karbon siyahı sınıfı değişikliği ve diğer işletim değişikliği (örneğin, kuyruk gazı akışı değişikliği) dönemlerinde kontrolü daha güç olan belli miktarda amonyak kaçağı ile ilişkilendirilmektedir. Ayrıca, 280 °C altında ve SO_x varlığında, amonyak kaçağı, tuz birikintileri oluşturabilmektedir.

İşletim verileriAvantajları:

Güç sanayisi ve cam sanayisi gibi birçok endüstri sektöründe %75 - 95 NO_x giderim verimlilikleri elde edilebilmektedir. Bu aynı zamanda yüksek toz ve yüksek kükürlü (S) uygulamaları (bakınız aşağıda “Örnek Tesisler” maddesi) içermektedir. Bununla beraber, eldeki bilgilere göre, SCR prosesinin karbon siyahı sanayisinde endüstriyel ölçekte kullanıldığıyla ilgili herhangi bir deneyim bulunmamaktadır. Fiili NO_x indirgemesi, başlangıçtaki NO_x derişimi, katalizör tabakalarının sıcaklığı ve sayısı, elde edilebilir artık NO_x'in minimum seviyesinin uygulamada, reaksiyona girmemiş amonyak riski ve izin verilen amonyak emisyonu derişimleriyle sınırlanmasına bağlıdır.

Dezavantajları:

- Karbon siyahı tesislerinde kuyruk gazı yakma cihazlarından çıkan baca gazları normalde en fazla yaklaşık 35 mg/Nm^3 toz içerse de ana ürün filtresinin bir torbasının arızasında geçici olarak 1000 mg/Nm^3 'e kadar çıkan bir toz yükü beklenebilmektedir. Katalizör tipini seçerken bu husus dikkate alınmalıdır. Filtre arızasında, levha tipi yüksek tozlu SCR katalizörü (daha küçük özgül alanlı ancak daha az basınç düşümlü) veya öncül toz filtrasyonlu ya da SCR baypas sistemli petek tipi düşük tozlu SCR katalizörü seçilmektedir. Yüksek tozlu uygulamalarda, ilave üfleyiciler gerekebilmektedir.
- SCR, belli miktarda amonyak kaçağı ile ilişkilendirilmektedir. Genel sanayi uygulaması, kararlı koşullarda bu kaçağın normal NO_x indirgeme performansı aralığında 15 ppmv 'nin altında tutulabildiğini göstermektedir. Karbon siyahı sanayisinde, karbon siyahı sınıfı değişikliği ve diğer işletim değişikliği (örneğin, kuyruk gazı akışı değişikliği) dönemlerinde amonyak kaçağının kontrolünün daha güç olması beklenmektedir.
- Buna ek olarak, 280°C altında ve SO_x varlığında, katalizör ve ardıl ekipman üzerinde amonyum bisülfat (NH_4HSO_4) birikintileri oluşarak, katalizörün devre dışı kalmasına ve olasılıkla kazan veriminin düşmesine yol açabilmektedir. Bu, katalizör ömrü üzerinde olumsuz bir etki doğuracaktır. Amonyum bisülfat birikintisinin belirli yönleri ve önleyici önlemlerle ilgili daha fazla bilgi almak için ayrıca 4.4.4 no'lu maddeye bakınız.
- Bir SCR sisteminin doğru işletimi, amonyak ve NO_x 'in izlenmesini (sürekli veya aralıklı) gerektirmektedir.
- Birçok ülkede, artan güvenlik riskinden dolayı, gaz veya sıvılaştırılmış amonyağın, indirilmesi dahil taşınması ile ilgili sıkı kurallar bulunmaktadır. Güvenlik kurallarına göre taşıma ve depolama ile ilgili güçlük ve maliyetler, amonyak çözeltilerinin (suda %25) kullanımını avantajlı hale getirmektedir.

Uygulanabilirlik

Prensipte SCR, $270 - 430^\circ\text{C}$ (veya aktif karbon uygulamaları için $100 - 150^\circ\text{C}$) aralığında sıcaklık penceresinin bulunduğu durumda uygulanabilir. Karbon siyahı sanayisinde, bu pencere kuyruk gazı ısı eşanjörlerinde (fırın hava ön ısıtıcıları ve atık ısı kazanı) ve kuyruk gazı yakma cihazından/cihazlarından sonra oluşmaktadır. SCR uygulamasının, kuyruk gazı ısı eşanjörlerinde mümkün/yararlı olmamasının birçok nedeni vardır:

- Reaktör gazlarındaki NO_x seviyesi oldukça düşüktür. Karbon siyahı tesislerindeki NO_x 'in çoğu, özel yakma cihazlarında kuyruk gazının yakılması sırasında oluşan termal NO_x ve yakıt NO_x 'idir. Bu nedenle, kuyruk gazında NO_x indirgemesine odaklanmak sonuç vermeyecektir.
- Sıcaklık bölgesi, kuyruk gazının kullanılabilir bir sıcaklık aralığıyla çakışmamaktadır. Bu, ilave söndürme veya ön ısıtmanın gerekli olduğu veya mevcut ısı eşanjörlerinin ayrılması gerektiği anlamına gelmektedir.
- SCR'nin, bir tesisin işletimiyle (basınç düşümü, ürün üzerinde olumsuz etki) ve bir tesisin işletiminin SCR ile (SCR'nin tıkanması, katalizörün korozyonu) girişim oluşturması beklenebilmektedir.

Dolayısıyla, karbon siyahı tesislerinde SCR uygulanacak yer olarak geriye yalnızca, kuyruk gazı yakma cihazlarının (bir başka ifadeyle kazan veya termal yakıcı) sonrası kalmaktadır [47, InfoMil, 2002].

Katalizör ve katalizörün konfigürasyon seçimini belirleyen temel faktörler, gaz sıcaklığı, kükürt içeriği ve öncül toz yüküdür. Amonyum bisülfat birikintisi ile ilgili kısıtlamalar söz konusu olabilmektedir. Ayrıca, SCR için uygun proses sıcaklığının, kazana uygun şekilde ayarlandığı unutulmamalıdır. Bununla beraber, birçok durumda bu, kazan verim kaybına yol açacaktır.

Açık havada yakmadan dolayı alev bacasından sonra tesis edilen bir SCR uygulanabilir değildir.

SCR dünyadaki karbon siyahı tesislerinin hiçbirinde kurulu değildir ve SNCR ile ilgili sorunlar, 4.4.4 no'lu maddede belirtilmiştir. Buna ek olarak, daha küçük özgül alana sahip daha az etkin levha tipi katalizör kullanılmadığı sürece meydana gelecek olan amonyum bisülfat ve amonyum sülfat oluşumuna bağlı olarak katalizör tıkanabilmektedir.

Ekonomik etkenler

Parsons, bir Hollanda karbon siyahı tesisinde SCR ünitesi uygulanmasını incelemiştir [47, InfoMil, 2002]. SCR ünitesinin tahmini sermaye maliyetleri dahil edilmiştir: kazanların baca gazı kanallarının revizyonu, katalizör modülü ve mahfazası, baca gazı filtrasyonu öncül ve ardılı, amonyak depolanması, kontrol ve enjeksiyon sistemi, fazla fan ve yeni baca.

Maliyetler, alınan satıcı tekliflerine göre çarpanlara ayrılmış tahminlere göre belirlenmiştir ve +%31/-%15 doğrulukta olduğu düşünülmektedir.

Toplam sermaye maliyeti, 18920000 avro olarak hesaplanmıştır. İlave işletme personeli, bakım malzemesi ve işçilik, katalizör, kimyasallar, yardımcı girdiler, toz bertarafı dahil tahmini işletme maliyetleri 2782000 avro/yıl'dır. Kazanın verim kaybından dolayı, ilave yakıt toplamın %35'ini, katalizör değişimi ise toplamın %5'ini oluşturmaktadır. Katalizör değişimi esasını, 3 yılda bir komple değişim oluşturmaktadır.

Hollanda'daki bir başka karbon siyahı tesisi ile ilgili yapılan incelemede, kombine SO_x giderim/NO_x giderim sistemi yatırım maliyetleri, işletme maliyetleri 1,35 milyon avro/yıl olmak üzere 9,94 milyon avro olarak hesaplanmıştır. Karbon siyahı sanayisi bu maliyetleri çok düşük ve teorik olarak kabul etmektedir. Sanayi, sistemin mevcut tesiste yeniden donatılması için gereken yardımcı ekipmanla ilgili ayrıntılara ve atıksu arıtma yatırım ve işletme maliyetlerine yeterli ilginin gösterilmediğini ileri sürmektedir.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Atmosfere verilen NO_x emisyonları azaltılarak çevrenin korunması.

Örnek tesisler

SCR, ticari olarak mevcut olan bir prosestir ve 1980'lerden bu yana, gaz türbinlerinden kömürlü buhar tesislerine kadar değişik yakma ekipmanlarında NO_x emisyonlarının azaltılması için yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca SCR, birçok endüstri sektöründe (kimya sanayisi, cam sanayisi, çelik sanayisi) başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Bununla beraber, eldeki bilgilere göre, karbon siyahı sanayisinde herhangi bir SCR prosesi uygulanmamaktadır.

Dünyadaki SCR uygulamalarının çoğu, düşük tozlu düşük SO_x konfigürasyonlarını içerse de birçok yüksek tozlu ve yüksek SO_x'li uygulamalar da mevcuttur. Karbon siyahı sanayisinde, kömür ve ağır sıvı yakıtlı elektrik santrallerindeki yüksek tozlu levha tipi SCR katalizörü uygulamaları konusundaki deneyimler özel ilgi konusu olmaktadır. Bu tesislerden edinilen deneyimler, katalizör üzerinde yüksek toz ve çok yüksek SO_x seviyelerinde (2300 ppmv'ye kadar) mükemmel bir işletimin söz konusu olduğunu göstermektedir [47, InfoMil, 2002].

Referans literatür

[47, InfoMil, 2002], [85, EIPPCB, 2004-2005].

4.4.6 Baca gazı kükürt giderimi (SO_x giderimi)

Tanım

Havaya verilen kükürt emisyonlarını azaltmak için, aşağıdaki iki yol kullanılabilir:

- Kuyruk gazlarındaki kükürt bileşiklerinin giderimi
- Kükürt bileşiklerinin SO_x'e yükseltgenerek (1. adım), baca gazlarını içeren SO_x'in bir boru sonu SO_x giderim ünitesi ile işleme tabi tutulması (2 adım).

4. Bölüm

Yaklaşık 30 boru sonu SO_x giderim prosesi bilinmektedir ve çok sayıda sanayide uzun yıllardır kullanılmaktadır.

Burada ayrıca, Kimya Sektöründeki Ortak Atıksu ve Atık Gaz İşlem/Yönetim Sistemleri (CWW) MET-REF'te yer alan bilgi ve verilere atıf yapılmaktadır.

Elde edilen çevresel yararlar

Atmosfere verilen SO_x emisyonlarının azaltılması.

Çapraz ortam etkileri

Çeşitli proseslerle ilgili bilgiler, CWW MET-REF'te bulunabilir.

İşletim verileri

CWW MET-REF'e bakınız.

Uygulanabilirlik

Yaş prosesler, yarı kuru prosesler ve kuru prosesler yaygın bir şekilde ticari olarak mevcuttur ve çok sayıda sanayide uygulanmaktadır. Alkali bazlı yaş prosesler büyük yakma tesislerinde (örneğin, elektrik santralleri) yaygın olarak uygulanmaktadır. Özellikle proses sanayisinde (örneğin, demir ve çelik sanayisi, cam sanayisi), alkali bazlı yarı kuru ve kuru proseslerin önemi artmaktadır. Alkali dışı bazlı ve/veya katalize prosesler konusundaki deneyim fazla yaygın değildir ve daha çok özel uygulamalarla sınırlıdır.

Prensipte, sanayi için mevcut yaş, yarı kuru, kuru ve diğer SO_x giderim proseslerinin çoğu (bakınız CWW MET-REF), atık ısı kazanları, kombine ısı ve güç tesisleri veya kuyruk gazlarına yönelik diğer termal yakma cihazlarından kaynaklanan baca gazlarının kükürt giderimi için uygulanabilir.

Bununla beraber, maliyet, güvenilirlik, giderim verimliliği, çapraz ortam etkileri, vb. konusunda büyük farklılıklar vardır. Teorik olarak, SO_x giderimi aynı zamanda, doğrudan ana ünite filtresinden sonra gerçekleşebilmektedir. Ancak, reaktör ve kuyruk gazı kükürt bileşiklerinin çoğu indirgenmiş formda olduğundan, SO_x indirgeme ekipmanının verimliliği son derece düşük olacak, dolayısıyla uygulama yararlı olmayacaktır.

Ekonomik etkenler

Karbon siyahı sanayisinden ekonomik etkenlerle ilgili aşağıdaki referanslar alınmıştır:

- ABD Louisiana'daki bir karbon siyahı tesisinin talebi üzerine, çift alkali prosesi için bir maliyet analizi yapılmıştır. Aşağıdaki veriler belirtilmiştir: Ağırlıkça %4 kükürtlü hammadde, 40908 m³/s baca gazı debisi ve %90 SO₂ giderim verimliliği kabulüne göre, yaklaşık 475 ton kükürt giderilecektir. Toplam sermaye maliyeti, 3550800 ABD doları (3,79 milyon avro) olarak hesaplanmıştır. Tahmini yıllık işletme maliyetleri, 762045 ABD doları ile 925690 ABD doları (813000 avro ile 987000 avro) arasında olmuştur.
- Kireçtaşı prosesi yatırım ve işletme maliyetleri, satıcı tekliflerine göre hesaplanmaktadır. Aşağıdaki veriler belirtilmiştir: Yaklaşık 200000 Nm³/s yaş kazan baca gazının kireçtaşı yıkama yatırım maliyetleri, 20,73 milyon olmuştur. İşletme maliyetleri 1,69 milyon avro/yıl (sermaye amortismanı hariç) veya yıllık %14,9 oranında sermaye amortismanı dahil 4,78 milyon avro olarak hesaplanmıştır. Bu rakama, personel, bakım, yardımcı girdiler, kimyasal temini, bertaraf, nominal atıksu arıtma ve bertaraf maliyeti dahildir.
- Degussa prosesine ilişkin yatırım ve işletme maliyetleri de hesaplanmıştır. Aşağıdaki veriler belirtilmiştir: Yılda 928 ton SO₂ giderimi için, 19,71 milyon avro yatırım yapılmak zorundadır. Yıllık işletme maliyetleri, %14,9 / yıl oranındaki sermaye yükü hariç olmak üzere 1,88 milyon avrodur. Toplam yıllık maliyet, sermaye yükü dahil 4,82 milyon avro olacaktır.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Atmosfere verilen SO_x emisyonları azaltılarak çevrenin korunması.

Örnek tesisler

Avrupa ve Kuzey Amerika karbon siyahı sanayisinde, herhangi bir baca gazı kükürt giderim uygulaması bulunmamaktadır.

Referans literatür

[47, InfoMil, 2002].

4.4.7 Toz giderim/ayırma önlemleriTanım

Karbon siyahı sanayisinde, toz giderimi esas olarak, karbon siyahının, tesisteki çeşitli gaz akımlarından ayrılmasını ifade etmektedir. Uygulanabilir filtre tipi büyük ölçüde, aşağıda belirtilen şekilde, değerlendirilen gaz akımına özgüdür:

- Reaktör kuyruk gazı
- Ürün kurutucuları pürj gazı
- Pnömatik karbon siyahı taşıma sistemi baca gazı (vent)
- Toz toplama sistemleri baca gazı (vent)
- Kuyruk gazı yakma cihazı baca gazı

Proses akımlarından çıkan karbon siyahını ayırmak için, aşağıdaki toz toplama teknikleri belirtilebilir:

- Siklonlar
- Bez filtreler (FF)
- Elektrostatik çöktürücüler (ESP)
- Yıkayıcılar

Uygulamada, yalnızca bez filtreler ve yıkayıcılar kullanılmaktadır. Karbon siyahının küçük tane boyuna sahip olmasından dolayı, siklonlar düzgün çalışmamaktadır. Siklonlar yalnızca, kurutucu baca gazlarındaki ardıl bez filtre sistemleriyle birlikte uygulanmaktadır.

ESP'ler, bez filtrelerle göre düşük ayırma verimliliğiyle birlikte yüksek yatırım içermekte ve karbon siyahı sanayisinde uygulanmamaktadır.

Bez filtrelerin gaz filtrasyonunda kullanıma yönelik temel özelliklerini, sıcaklık, asit ve alkalilere direnç ve esneklik (torba temizliğinden dolayı) oluşturmaktadır. Ayrıca, gaz nemi, hidrolizden dolayı bezlerin dayanımı ve boyutsal kararlılığını etkileyebilmektedir. Temel lif özelliklerinin birkaçı aşağıda Tablo 4.20'de özetlenmektedir.

Filtrasyon cihazlarının performansına ilişkin en önemli kriterler, özgül filtre alanı ile belirlenen toplama verimliliği ve basınç düşümüdür. Karbon siyahı tesislerinde, prosten ürün ayırma için özgül filtre alanı yükü normalde:

- Ters akışlı ve mekanik sarsıntılı filtrelerde $0,5 \text{ m}^3/(\text{min.m}^2)$ 'dir.
- Yalnızca ters akış temizlemeli filtrelerde $0,25 - 0,4 \text{ m}^3/(\text{min.m}^2)$ 'dir.
- Pals jetli temizlemeli filtrelerde $1,2 \text{ m}^3/(\text{min.m}^2)$ 'dir.

Bu filtre alanı yüklerinde, basınç düşümleri, 8 - 35 m bar arasındadır. Bez filtre

özellikleri, Tablo 4.20'de verilmektedir.

Bez	Kaksimum Sıcaklık (°C)	Direnç		
		Asit	Alkali	Esneklik
Pamuk	80	Kötü	İyi	Çok iyi
Polipropilen	95	Mükemmel	Mükemmel	Çok iyi
Yün	100	Orta	Kötü	Çok iyi
Polyester	135	İyi	İyi	Çok iyi
Nomex (naylon)	205	Kötü - orta	Mükemmel	Mükemmel
Teflon	235	Mükemmel	Mükemmel	Orta
Fiber cam	260	Orta - iyi	Orta - iyi	Orta

Tablo 4.20 Bez filtre özellikleri [47, InfoMil, 2002]

Reaktör kuyruk gazı, karbon siyahı ürününü, ürünün kuyruk gazından ayrıldığı ana ürün filtresine taşımaktadır. Bu ana ürün filtreleri, esas olarak büyük ölçüde karbon siyahı sanayisine özgü olan ve çoğu şirketin patentli tasarıma sahip olduğu bez filtrelerden oluşmaktadır.

Ayırma bölümünde kuyruk gazı sıcaklığı yaklaşık 200 - 250 °C'dir, bu nedenle, bez seçimi sınırlıdır (bakınız Tablo 4.20). Kuyruk gazında geriye kalan karbon siyahı seviyeleri, 100 mg/m³'ün altındadır ancak, ara sıra bir torbanın arızası, kuyruk gazında bu seviyelerin 1000 mg/m³'e kadar çıkmasına yol açabilmektedir.

Normalde kuyruk gazlarının atmosfere değil, doğrudan bir kuyruk gazı yakma cihazına verildiği unutulmamalıdır. Ayrıca, filtreden geçen herhangi bir karbon siyahı, ürün kaybı anlamına gelmektedir, dolayısıyla bu seviyenin aşağıda tutulması sanayinin yararına olmaktadır.

Reaktörün devreye alınması (ısıtma) ve kapatılması (soğutma) sırasında, bez filtre baypas edilmekte ve reaktörden geçen gazlar yaygın olarak, bir özel bacadaki ana ürün filtresinin öncülünden tahliye edilmektedir. Devreye alma ve kapatma sırasında, hammadde beslemesi durduğu veya henüz başlamadığı için, reaktörden çıkan gazlar hemen hemen karbon siyahından arı olmaktadır. Bununla beraber, ani kapamalarda, tahliye edilen gazlar büyük miktarlarda karbon siyahı taşıyabilmektedir. Bu nedenle, tahliye noktaları normalde, atmosfere verilmeden önce karbon siyahının çoğunu gideren basit tasarımlı ıslak yıkayıcılar ile donatılmaktadır.

Ürün kurutucuları pürj gazı, kurutucu tamburlarından çıkan, yaygın olarak bez filtreler ile işleme tabi tutulan karbon siyahı partikülleri taşımaktadır. Bu pürj gazlarının yüksek su içeriğinden dolayı, sıcaklıklar uygun şekilde çiy noktasının üzerinde tutulmak zorundadır. Bundan dolayı, sıcaklık genelde 150 °C'nin üzerinde tutulmakta, bu nedenle, Nomex, Teflon veya fiber cam, bez olarak kullanılabilir.

Pnömatik karbon siyahı taşıma sistemi tahliyesi ile ilgili olarak ise, karbon siyahı tesisleri genellikle ürünü ana filtreden ürün kurutucularına bir hava taşıma ile taşımaktadır. Taşıma havası, tahliye öncesinde filtrelenmektedir. Burada, sıcaklıklar 150 °C'nin altında olup, çok sayıda filtre tipinin kullanılmasına olanak tanımaktadır. Bu filtrelerle ilişkin tipik yükler, 0,6 - 1,4 m³/(min m²) arasında değişmektedir ve filtre sonrasındaki partikül madde derişimleri, 30 mg/Nm³ veya altıdır.

Prensipite, toz toplama sistemleri, düşük sıcaklık ve atmosferik hava kullanımından dolayı, pnömatik taşıma sistemine benzerdir.

Normalde, kuyruk gazı yakma cihazı baca gazları işleme tabi tutulmamaktadır. Bu akışın toz yükü, 10 - 30 mg/Nm³ (%10 O₂'de) arasındadır ve esas olarak yakma sonrası oluşan partikül madde, aerosoller (örneğin, amonyum sülfatları, sülfürik asit) ve taşınan yakılmamış karbon siyahını içermektedir. Bazı durumlarda, bu kaynaktan çıkan toz emisyonları, sülfürik asit düzeltmesine ihtilaç duymaktadır.

Burada ayrıca, özellikle Kimya Sektöründeki Ortak Atıksu ve Atık Gaz İşlem/Yönetim Sistemleri (CWW) MET-REF'e atıf yapılmaktadır.

Elde edilen çevresel yararlar

Atmosfere verilen karbon siyahı tozu emisyonlarının azaltılması.

Çapraz ortam etkileri

Dezavantajlar için bakınız aşağıda Tablo 4.21.

İşletim verileri

Yukarıda belirtilen toz toplama tekniklerinin avantajları ve dezavantajları aşağıda Tablo 4.21’de sunulmaktadır.

Toz toplama tekniği	Avantajları	Dezavantajları
Siklonlar	Sağlam, görece basit ve güvenilir. Karbon siyahı sanayisinde yaygın olarak uygulanmaktadır.	Karbon siyahı tozu ile ilgili düşük verimlilik. Yan ürün/atık üretimi.
Bez filtre	Kurutucu pürj gazı filtresi: <30 mg/Nm ³ , >%99,90 verimlilik Taşıma sistemi filtresi: <30 mg/Nm ³ , >%99,99 verimlilik Toz toplama filtresi: <30 mg/Nm ³ , >%99,90 verimlilik Görece basit ve güvenilir. Karbon siyahı sanayisinde yaygın olarak uygulanmaktadır	Spekt dışı karbon siyahı üretebilmektedir (*). Görece yüksek enerji tüketimi. Neme duyarlı.
Elektrostatik çöktürücü (ESP)	Karbon siyahı performansı bilinmemektedir. Görece düşük güç gereksinimleri. 120 – 320 °C aralığında gaz sıcaklıklarına uyum yeteneği.	Yan ürün/atık üretimi. Ürün değişikliklerine bağlı, dalgalı toz giderim verimliliği. H ₂ S, HCN veya SO _x varlığında çiy noktasının altında korozyon. SNCR/SCR durumunda NH ₃ varlığından dolayı, 280 °C’nin altında amonyak tuzları birikintisi.
Yıkayıcılar	Sağlam, görece basit ve ucuz.	Düşük verimlilik.
(*) Spekt dışı karbon siyahı, belli ölçüde prosese geri verilebilmektedir. Bu, küçük miktarlarda spekt dışı karbon siyahı, normal karbon siyahıyla karıştırılarak yapılabilir. Ürün spesifikasyonları nihai olarak, yeniden işlenebilecek spekt dışı karbon siyahının toplam miktarını belirlemektedir.		

Tablo 4.21 Toz toplama tekniklerinin avantajları ve dezavantajları [47, InfoMil, 2002]

Uygulanabilirlik

Siklon ve yıkayıcıların uygulanabilirliğiyle ilgili bilgiler için yukarıya bakınız.

Karbon siyahı sanayisinde, bez filtreler yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla beraber, her uygulamanın kendi özel bez filtre tipi vardır:

- Özel ve genelde patentli tasarıma sahip bez filtreler, ana proses filtresinde kuyruk gazından ürünü ayırmak için dünya genelinde tüm karbon siyahı tesislerinde kullanılmaktadır.
- Yaygın tasarımı (yüksek sıcaklık, normal basınç düşümü) bez filtreler, genelde bez filtre üzerindeki toz yükünü azaltmak için öncül siklonlarla birlikte, kurutucu baca gazı işlemi için yaygın olarak kullanılmaktadır.
- Yaygın tasarımı (düşük sıcaklık, düşük basınç düşümü) bez filtreler, dünya genelinde karbon siyahı tesislerinde pnömatik taşıma sistemleri için yaygın bir şekilde pürj filtresi olarak kullanılmaktadır.

Teorik olarak, ESP'ler karbon siyahı sanayisinde uygulanabilse de yüksek toz yükleri ve nem ayrıca, farklı karbon siyahı sınıfları üretiminin doğal dalgalı işletim koşullarından dolayı, ESP'ler daha az uygundur. Ayrıca, kuyruk gazında asitlerin (H_2S , HCN) ve kuyruk gazı yakma cihazı baca gazlarında asit oluşturan öncüllerin (SO_x) varlığından dolayı, çiy noktasının altında korozyon sorunları oluşabilmektedir. Son olarak, kuyruk gazında NH_3 ve SO_x varlığı halinde, $280\text{ }^{\circ}C$ 'nin altında amonyum bisülfat birikintisi oluşabilmektedir (bakınız SNCR ile ilgili 4.4.4 no'lu madde). Özellikle yüksek karbon siyahı derişimlerinde zor işletim koşullarından dolayı, ESP'ler artık karbon siyahı sanayisinde kullanılmamaktadır.

Ekonomik etkenler

Karbon siyahı sanayisindeki toz giderme önlemlerinin maliyetleri hakkında çok az bilgi vardır. Kullanılan farklı filtre tipleri ve tasarımlardan dolayı, farklı uygulamalar arasında ayırım yapılmalıdır. Avrupa'daki ana ürün filtresine (bez) ilişkin son yatırımlar, 80000 avro / 1000 m^3 /saat olmuştur. Bu maliyetlere, gaz emmeye kadar olan brüt yatırımlar dahildir. Bu maliyetler, bir bez filtre için oldukça yüksektir ancak bu yükseklik, özel tasarım ve genel olarak ana ürün filtreleriyle ilgili yüksek gereksinimlerden kaynakmaktadır.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Atmosfere verilen karbon siyahı tozu emisyonları azaltılarak çevrenin korunması.

Örnek tesisler

Karbon siyahı sanayisinde, bez filtreler yaygın olarak kullanılmaktadır. ESP'lerle ilgili olarak, eldeki bilgilere göre, günümüzde karbon siyahı tesisinde kurulan herhangi bir ESP yoktur.

Referans literatür

[47, InfoMil, 2002].

4.5 Karbon siyahı üretimi için Mevcut En İyi Teknikler

Bu bölümün ve içeriğinin anlaşılmasında, okuyucunun dikkati, bu dokümanın Önsöz bölümüne, özellikle Önsöz bölümünün aşağıda belirtilen beşinci maddesine çekilmektedir: “Dokümanı anlama ve kullanma”. Bu bölümde sunulan teknikler ve ilgili emisyon ve/veya tüketim seviyeleri veya seviye aralıkları, aşağıdaki adımları içeren yinelemeli bir süreçle değerlendirilmiştir:

- Aşağıdakiler dahil olmak üzere sektör için temel çevre konularının belirlenmesi:
 - Avrupa karbon siyahı sanayisinin, en yüksek verim ve çevre üzerinde daha az etki ile sonuçlanan yüksek karbon/hidrojen oranı ve yüksek aromatik içerikle birlikte petrokimyasal ve karbokimyasal hammadde bulunabilirliğine bağımlılığı
 - Karbon siyahı üretiminde kullanılan hammaddenin kükürt içeriği ve bunun havaya verilen SO_x emisyonları üzerindeki etkisi
 - Avrupa karbon siyahı sanayisinde kullanılan, en önemli karakteristik çevresel özellikleri yüksek enerji yoğunluğu (proseste enerji verimliliğinin iyileştirilmesi için potansiyel sunmaktadır) ve havaya verilen NO_x, SO_x ve toz emisyonları olan, yüksek tesis işlem hacmine olanak tanıyan modern fırın prosesi
 - AB-25 karbon siyahı üretiminin çevre üzerindeki etkisini azaltmak amacıyla, havaya verilen NO_x, SO_x ve toz emisyonlarının azaltılmasına dönük muhtemel boru sonu (end-of-pipe) önlemlerinin izlediği, ana NO_x ve SO_x indirgemesi dahil, prosese entegre önlemler ve enerji geri kazanımıyla birlikte kuyruk gazı yakma
- Bu temel konuların ele alınması için en ilgili tekniklerin incelenmesi
- Avrupa Birliği ve dünyadaki mevcut veriler temelinde, en iyi çevre performans seviyelerinin belirlenmesi
- Bu performans seviyelerinin sağlandığı koşulların incelenmesi; örneğin, maliyetler, çapraz ortam etkileri, tekniklerin uygulanmasındaki ana itici güçler
- Tamamı Direktif'in 2(11) no'lu maddesi ve Ek IV'üne göre olmak üzere, genel anlamda bu sektör için mevcut en iyi tekniklerin (MET) ve ilgili emisyon ve/veya tüketim seviyelerinin seçimi

Avrupa IPPC Ofisi ve ilgili Teknik Çalışma Grubu'nun (TÇG) uzman değerlendirmesi, bu adımların her birinde ve burada bilgilerin sunulma şeklinde kilit rol oynamıştır.

Bu değerlendirme temelinde, bu bölümde, bir bütün olarak sektör için uygun olduğu kabul edilen ve birçok durumda, sektördeki bazı tesislerin mevcut performansını yansıtan teknikler ve mümkün olduğunca MET kullanımıyla ilişkili tüketim ve emisyon seviyeleri sunulmaktadır. Mevcut en iyi tekniklerle ilişkili emisyon veya tüketim seviyelerinin sunulduğu durumlarda bu, söz konusu seviyeler, MET'in tanımına içkin maliyet ve avantajların dengesini akılda tutarak, bu sektörde, tanımlanan tekniklerin uygulanmasının sonucunda beklenebilecek çevre performansını gösteriyor şeklinde anlaşılacaktır. Bununla beraber, bunlar emisyon veya tüketim sınır değerleri olmayıp, bu manada anlaşılmalıdır. Bazı durumlarda, daha iyi emisyon veya tüketim değerlerinin sağlanması teknik olarak mümkün olabilmektedir ancak, maliyetler veya çapraz ortam mülahazaları nedeniyle bunlar, bir bütün olarak sektör için MET olarak uygun kabul edilmemektedir. Ancak, bu tür seviyelerin, özel itici güçlerin söz konusu olduğu daha belirli durumlarda isabetli olduğu kabul edilmektedir.

MET kullanımıyla ilişkili tüketim ve emisyon seviyeleri, herhangi bir tanımlanmış referans koşul (örneğin, ortalama süreler) ile birlikte görülmek zorundadır.

Yukarıda tanımlanan “MET ile ilişkili seviyeler” kavramı, bu dokümanın başka yerlerinde kullanılan “elde edilebilir seviye” teriminden ayırt edilecektir. Belirli bir teknik veya teknik kombinasyonu kullanılarak bir seviyenin “elde edilebilir” olarak tanımlandığı durumlarda bu, söz konusu seviyenin, bu teknikleri kullanan bakım ve işletimi iyi yapılan bir tesis veya proseste uzun bir süre boyunca elde edilmesinin beklenebileceği şeklinde anlaşılmalıdır.

Mevcut olduğu durumlarda, maliyetlerle ilgili veriler, önceki bölümde sunulan tekniklerin tanımıyla birlikte verilmiştir. Bunlar, ilgili maliyetlerin büyüklüğünü kabaca göstermektedir. Bununla beraber, bir tekniğin fiili uygulama maliyeti büyük ölçüde örneğin, vergiler, harçlar ve ilgili tesisin teknik özellikleri ile ilgili özel duruma bağlı olacaktır. Bu tesise özgü faktörlerin bu dokümanda tümüyle değerlendirilmesi mümkün değildir. Maliyetlerle ilgili verilerin bulunmadığı durumlarda, mevcut tesislerle ilgili gözlemlerden tekniklerin ekonomik uygulanabilirliğine ilişkin sonuçlar çıkarılmaktadır.

Bu bölümde sunulan genel MET ile, mevcut bir tesisin güncel performansı veya yeni tesis teklifinin değerlendirileceği bir referans noktası oluşturulması amaçlanmaktadır. Böylece, MET’ler, tesis için uygun “MET bazlı” koşulların belirlenmesi veya 9(8) no’lu madde kapsamında genel bağlayıcı kuralların oluşturulmasında yardımcı olacaktır. Yeni tesislerin, burada sunulan genel MET seviyelerinde veya bunlardan daha iyi seviyelerde performans gösterecek şekilde tasarlanabileceği öngörülmektedir. Ayrıca, mevcut tesislerin, her bir durumda tekniklerin teknik ve ekonomik uygulanabilirliğine tabi olarak, genel MET seviyelerine yaklaşabileceği veya bu seviyelerin üzerine çıkabileceği düşünülmektedir.

MET referans dokümanları yasal olarak bağlayıcı standartlar belirlemese de sanayi, Üye Devletler ve halka, tanımlanmış teknikleri kullanırken elde edilebilir tüketim ve emisyon seviyeleri konusunda rehberlik edilmesi için bilgi vermeyi amaçlamaktadır. Herhangi bir belirli durum ile ilgili uygun sınır değerlerin, IPPC Direktif’inin hedefleri ve yerel mülahazalar dikkate alınarak belirlenmesi gerekecektir.

Fırın prosesine dayalı AB-25 karbon siyahı tesisleri için MET’ler aşağıda verilmektedir:

1. Düşük kükürtlü hammadde kullanılması – bakınız 4.2.2, 4.3.2.7, 4.4.2 ve 4.4.6 no’lu madde. Yıllık ortalama olarak %0,5 - 1,5 aralığında kükürt içeriğine sahip düşük kükürtlü birincil hammadde kullanımı.

Karşılık gelen MET’e özgü özgül emisyon seviyesi, yıllık ortalama olarak, üretilen kauçuk sınıfı karbon siyahı tonu başına 10 – 50 kg SO_x’tir (SO₂ olarak). Bu seviyeler, ikincil hammaddenin doğal gaz olduğu varsayılarak elde edilmektedir. Diğer sıvı veya gazlı hidrokarbonlar da kullanılabilir.

Özel sınıf karbon siyahı (yüksek yüzey pigmentli siyahlar) üretiminde, daha yüksek emisyon seviyeleri beklenmektedir.

2. Enerji tasarrufu için proseste ön ısıtma havasının gerekli olması – bakınız 4.2.3.1 ve 4.3.5 no’lu madde. Proseste ihtiyaç duyulan havanın, ısı eşanjörlerinde, fırın siyahı reaktöründen çıkan sıcak gazlarla (karbon siyahı içeren) ön ısıtmasının sağlanması.
3. Karbon siyahı toplama sisteminde, en uygun işletim parametrelerinin sürdürülmesi – bakınız 4.2.3.1 ve 4.4.7 no’lu madde. Yüksek karbon siyahı toplama verimliliği ve filtrelenen kuyruk gazında minimum artık karbon siyahı ürün kayıpları sağlamak için yüksek performanslı bir torba filtrenin uygun işletiminin sürdürülmesi.

4. Kuyruk gazı enerji içeriğinin kullanılması – bakınız 4.3.2.1, 4.3.2.2, 4.3.5 ve 4.4.3 no’lu madde. Yeni tesislerde, bu yön, enerji geri kazanımı için en büyük potansiyeli sunduğundan karbon siyahı tesisi için yer seçiminden önce göz önüne alınmalıdır. Muhtemel pazarlanabilir ürünler, güç, buhar, sıcak su ve kuyruk gazının kendisidir.

Alev bacasında olduğu gibi, enerji geri kazanımı olmadan, geriye kalan kuyruk gazının yakılması yalnızca, ekonomik olarak uygulanabilir tüm enerji geri kazanım olanakları tüketildiğinde göz önüne alınabilmektedir – bakınız 4.3.2.1, 4.3.2.2, 4.3.2.3, 4.3.2.7, 4.3.5 ve 4.4.3 no’lu madde.

5. Enerji üretim sistemlerinde kuyruk gazı yakılmasından kaynaklanan baca gazının NO_x içeriğini azaltmak için birincil NO_x giderim tekniklerinin uygulanması – bakınız 4.3.2 ve 4.4.1 no’lu madde. Ayrıca bakınız 4.4.3, 4.4.4 ve 4.4.5 no’lu madde.

Yeni tesisler. MET ile ilişkili emisyon seviyeleri, normal üretim sırasında %3 O₂'de saatlik ortalama olarak <0,6 g NO_x/Nm³tür. Karbon siyahı sınıfı değişikliklerinde, daha yüksek NO_x emisyonları beklenebilmektedir.

Mevcut tesisler. İlişkili emisyon seviyeleri, normal üretim sırasında %3 O₂'de saatlik ortalama olarak 0,6 - 1,0 g NO_x/Nm³tür. Karbon siyahı sınıfı değişikliklerinde, daha yüksek NO_x emisyonları beklenebilmektedir.

Alev bacaları NO_x emisyonları, uygun tasarım ve işletimle mümkün olduğunca düşük tutulmalıdır – bakınız 4.3.2.1, 4.3.2.2, 4.3.2.3, 4.3.2.7 ve 4.4.3 no’lu madde.

6. Hava taşıma sistemi, baca gazı (vent) toplama sistemi ve kurutucu pürj gazı için bez filtreler uygulanması – bakınız 4.3.2.7 ve 4.4.7 no’lu madde.

Düşük sıcaklıklı hava taşıma ve baca gazı toplama sistemleri için, ilişkili emisyon seviyeleri, yarım saatlik ortalama olarak 10 - 30 mg/Nm³tür. Kurutucu pürj filtresi için, ilişkili emisyon seviyeleri, yarım saatlik ortalama olarak < 20 - 30 mg/Nm³tür. Emisyonlar, belirli bir oksijen içeriğiyle ilgili değildir.

Tüm filtreler için, emisyon aralığının alt seviyesinin, daha ince karbon siyahı sınıfları ele alındığında uyumlu olarak elde edilmesinin daha güç olduğu unutulmamalıdır.

7. Spekt dışı karbon siyahının prosee geri verilmesi – bakınız 4.4.7 no’lu madde. Spekt dışı karbon siyahı, belli ölçüde prosese geri verilebilmektedir. Bu, küçük miktarlarda spekt dışı karbon siyahı, normal karbon siyahıyla karıştırılarak yapılabilir. Ürün spesifikasyonları nihai olarak, yeniden işlenebilecek spekt dışı karbon siyahının toplam miktarını belirlemektedir.

8. Su geri dönüşümü – bakınız 4.3.3 ve 4.3.3.3 no’lu madde. Ürün kalitesini etkilememesi halinde, durulama suyunun ve mümkünse prosee yağı yağmur suyunun geri dönüşüm olanağının araştırılması. Toplanan durulama suyu ve yağmur suyu (bir bölümü), filtrasyon sonrası, proses suyu kaynağı olarak kullanılabilir.

5 SENTETİK AMORF SİLİKA

5.1 Genel bilgiler

5.1.1 Giriş

Sentetik amorf silika ve silikatlar (sodyum silikat hakkında bilgi almak için 7.8 no'lu maddeye bakınız), çok çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır. Fizikokimyasal özelliklerinden dolayı, örneğin dolgu veya topaklanma önleyici maddeler olarak sentetik reçineler, plastik maddeler, kauçuk, kozmetik, beslenme maddeleri ve ilaçlarda bunlardan yararlanılmaktadır.

Sentetik amorf silika ve silikatlar, yaş proses - sodyum silikat çözeltisinin asitlerle (çöktürülmüş silikalar, silika jeller, silikatlar) çöktürülmesi - veya klorosilanların yüksek sıcaklıklı hidrolizi (pirojenik silikalar) ile üretilmektedir.

5.1.2 Silika tiplerine genel bakış

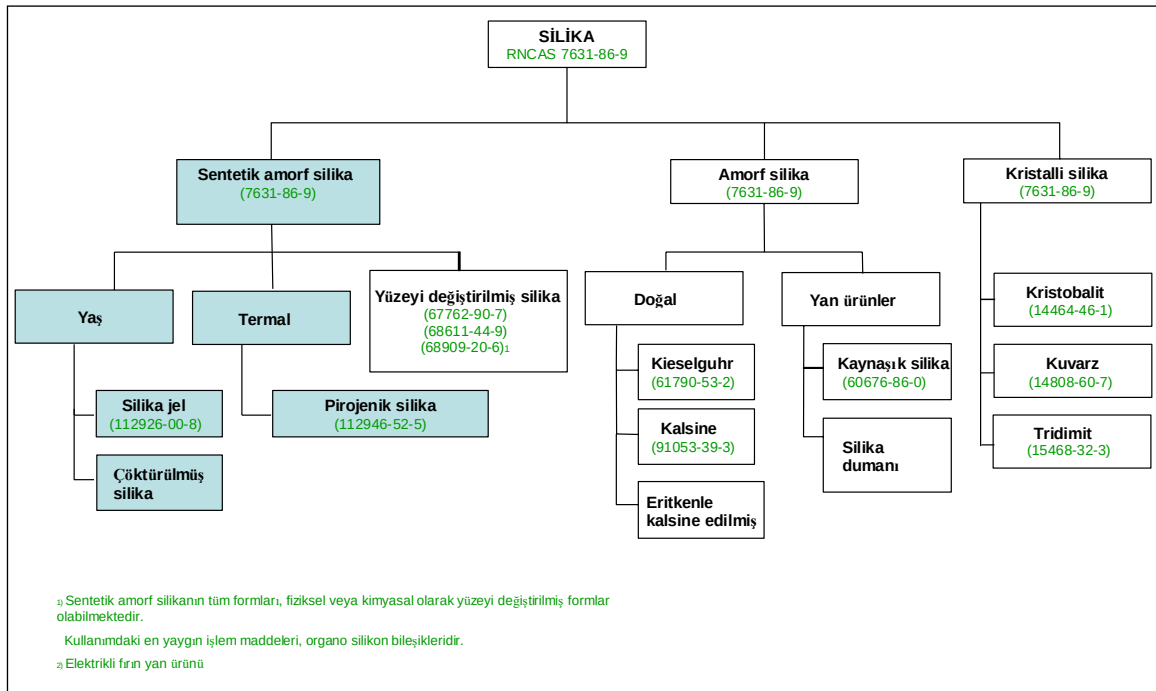
Sentetik amorf silika, pirojenik silika, çöktürülmüş silika ve silika jeller olarak üretilen yüksek saflıkta, kristalsiz silikon dioksittir. Tüm ürünler, yumuşak toz olarak görünmektedir, bununla beraber, bu ürün tiplerinin imalatında kullanılan proses teknolojileri farklıdır. Genelde, bunlar yaş yol prosesleri (çöktürülmüş silika ve silika jel üretir) ve termal yoldur (pirojenik silika üretir). Bazı zamanlar, silika hidrofobik özellik göstermesi için yüzey işlemine tabi tutulmaktadır ancak bu özel ürünler, işleme tabi tutulmayan malzemeye göre görece düşük tonaj seviyelerinde üretilmektedir.

Silika sollarde, ilave bir amorf silika formu bulunabilmektedir. En yaygın üretim prosesi, hammadde olarak seyreltik sodyum silikat çözeltisinin kullanıldığı, reçineli iyon değişimi prosesine dayanmaktadır.

Silika solları, bir çözeltide (normalde su) kararlı hale getirilmiş ayrık silika partiküllerinden (genelde 3 - 100 nm) oluşmaktadır. Bunlar, yoğunlaşma için silika partikülleri serbest bırakılarak (genellikle sodyum silikattan veya silika tetraklorürün hidrolizi yoluyla) veya mevcut silikanın yeniden dağılımı yoluyla yerinde hazırlanabilmektedir. Bu durumda, esas olarak silika jeller ve çökeltiler, dağılımı desteklemek için çok büyük kesme kuvvetleri uygulanarak kullanılmaktadır. Sol partiküllerini askıda tutmak ve partiküllerin donmasını engellemek için ürünlerin kararlı hale getirilmesi gerekmektedir.

Form ve hazırlama yönteminden (yan ürünler dahil) bağımsız olarak silika, RNCAS 7631-86-9 kayıt numarası altında bulunmaktadır. Bununla beraber, silikanın farklı polimorfları insan sağlığı için oluşturdukları tehlike bakımından farklılık gösterdiğinden, kristalli silika ile kristalsiz veya amorf silika arasında dikkatli bir şekilde ayırım yapılması zorunludur. Sentetik formlarının aksine amorf silikanın doğal formları genelde kristalli katışkılar (kalsinasyon durumunda %65'e kadar kristobalit) içerdiğinden, durum karmaşık olabilmektedir.

Silika tiplerinin genel görünümü, Şekil 5.1'de sunulmaktadır.



Şekil 5.1 Silika polimorfları [49, CEFIC-ASASP, 2002]

5.1.3 Ürün kimliği

Form ve hazırlama yönteminden (yan ürünler dahil) bağımsız olarak silika, RNCAS 7631-86-9 kayıt numarası altında bulunmaktadır. Silikon dioksit ürünlerinin farklı formlarıyla ilgili temel bilgiler şöyledir:

Adı: Sentetik amorf pirojenik silika Ticari
adları: örneğin, Aerosil, Cab-O-Sil, HDK,
Rheolosil CAS Kayıt No: 112945-52-5, (eski: 7631-86-9)

Adı: Sentetik amorf çöktürülmüş silika
Ticari adları: örneğin Ultrasil, Sident, Neosyl, Tixosil, Hi-Sil,
Perkasil CAS Kayıt No: 112926-00-8, (eski: 7631-86-9)

Adı: Sentetik amorf silika jel Ticari
adları: örneğin Syloid, Sylobloc, Gasil,
Lucilite CAS Kayıt No: 112926-00-8, (eski: 7631-86-9)

Pirojenik Silika, Çöktürülmüş Silika ve Silika Jel ile ilgili genel

veriler EEC No: yok
EEC sınıflandırması: sınıflandırma gerekli değil (tehlikeli madde değil)
EEC etiketi: etiket gerekli değil (tehlikeli madde değil) EINECS
No: 231-545-4
Molekül kütlesi: 60.08
Yapısal formülü: SiO_2

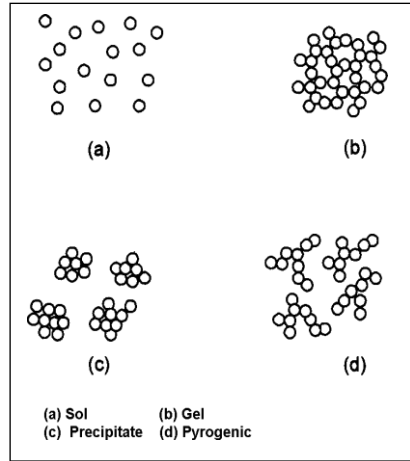
5.1.4 Fiziksel ve kimyasal özellikleri

5.1.4.1 Fiziksel özellikler

Morfoloji

DIN 53206'ya göre tane boyu üç seviyeye ayrılmaktadır: birincil partiküller, agregalar ve aglomeralar. Birincil partiküller, uygun fiziksel analitik yöntemlerle münferit partiküller olarak tanınabilmektedir. Elektron mikrografları, çöktürülmüş silikanın birincil partiküllerinin hemen hemen, çapı yaklaşık 2 - 20 nm olan küre biçimli partiküller olduğunu göstermektedir. Agregalar, zincir veya kümeler biçiminde birlikte büyüyen birincil partikül topluluklarıdır. Toplanma derecesi, agregalar herhangi bir dağılım prosesi ile birincil partiküllere ayrılmadığından, silikanın yapısını tanımlamaktadır. Aglomeralar, van der Waals kuvvetleriyle bir arada tutulan gevşek agrega topluluklarıdır. Aglomeralar, uygun dağılım teknikleriyle agregalara ayrılabilir. Çöktürme ve öğütme sırasında, proses parametreleri değiştirilerek, ortalama tane boyu dağılımı ve toplanma derecesi, görece geniş aralıklarda değiştirilebilmektedir. Aslında, çöktürülmüş silikadaki en küçük partiküller, birincil partiküller değil, agregalardır.

Şekil 5.2'de, farklı proses yolları ile üretilen silikanın agrega yapıları arasındaki fark gösterilmektedir.



Şekil 5.2 Ticari olarak önemli sentetik amorf silikaların farklı formları [49, CEFIC-ASASP, 2002]

Özgül yüzey alanı

Endüstriyel çöktürülmüş silikanın özgül yüzey alanı, 30 m²/g'den 900 m²/g'ye kadar geniş bir aralıkta değişmektedir. Ticari jel ürünleri, aynı yüzey alanı aralığında bulunabilmektedir.

Yapı

Çöktürülmüş silikanın yapısı genellikle, birincil partikül boyu ve şekli ile agrega boyu ve şeklini yansıtan uzmanlık işi bir absorpsiyon yöntemiyle nitelendirilmektedir. Genel değerler, 50 - 350 g yağ/100g toz aralığındadır. Jel ürünlerinde yapı, gözenek hacmi ve gözenek boyu dağılımı ile tanımlanmaktadır. Tipik jel ürünlerinin gözenek hacmi, 0,3 - 2,0 ml/g arasında iken, ortalama gözenek çapları, <2 - 30 nm arasındadır, bununla beraber özel ürünlerin gözenek çapları 400 nm'ye kadar çıkabilmektedir.

Kurutma kaybı

Çöktürme ürünleri ağırlıkça %2 - 10 arasında fiziksel olarak bağlanmış su içermektedir.

Kızdırma kaybı

Genel kızdırma kaybı değerleri, ağırlıkça %2 - 10 arasındadır.

Sıkıştırılmış yoğunluk (tapped density)

Genel değerler, öğütülmüş ürünlerde 50 g/l aralığındadır, tanelendirilmiş veya çok yoğun malzemede ise 600 g/l'ye kadar çıkmaktadır.

5.1.4.2 Kimyasal özellikler**Kimyasal analiz**

Endüstriyel olarak üretilen çöktürülmüş silikanın ana bileşeni olarak SiO₂'nin yanı sıra, Na₂O gibi diğer metal oksitler ayrıca, sülfat ve klorürlerin kalıntıları belirlenebilmektedir. SiO₂ içeriği, hidrofluorik asitle buharlaştırarak (fuming off) gravimetrik olarak belirlenmektedir. Metal oksitlerin analizi normalde, buharlaştırma işleminden geriye kayan artıkların atomik absorpsiyon spektroskopisi ile gerçekleştirilmektedir. Sülfat ve klorür içerikleri, potansiyometrik titrasyonla belirlenmektedir. Analizle elde edilen tipik değerler, Tablo 5.1 (pirojenik silika) ve Tablo 5.2'de (çöktürülmüş silika ve silika jel) verilmektedir.

Kurutma sonrasında, pirojenik silika genelde, alkali ve ağır metaller düşük ppm aralığında olmak üzere en az %99,8 SiO₂ içermektedir. Üretim prosesindeki uygun temizlik adımları genelde, yan ürün hidroklorik asidin içeriğini, 250 ppm'nin altına indirmektedir.

Parametre	Ağırlıkça %
SiO ₂	>99,8
Al ₂ O ₃	<0,05
Fe ₂ O ₃	<0,003
HCl	<0,025
TiO ₂	<0,03
Na ₂ O	<0,0009

Tablo 5.1 Tipik sentetik amorf pirojenik silikanın bileşimi [49, CEFIC-ASASP, 2002]

Kurutma sonrasında, çöktürülmüş silika ve silika jel genelde en az %95 SiO₂ içermektedir ve mikro gözeneklilikleri ve hidroksillenmiş yüzeyleriyle ayırt edilen sulu silikon dioksidin katı, amorf formlarıdır.

Parametre	Ağırlıkça %
SiO ₂	>95
Na ₂ O	0,2-2,4
SO ₃ olarak sülfat	0,2-3,0
Fe ₂ O ₃	<0,05
Eser oksitler	<0,07

Tablo 5.2 Tipik sentetik amorf çöktürülmüş silika/silika jelin bileşimi [49, CEFIC-ASASP, 2002]

5.1.5 Üretim miktarları

1992'de, dünya genelinde pirojenik silika üretimi yaklaşık 100 kt olarak hesaplanmıştır. Bu ürünün çoğu Batı Avrupa, Kuzey Amerika ve Japonya'da üretilmektedir. Diğer kaynakların (Ukrayna, Hindistan) katkısı, 5000 tonun altındadır. Çöktürülmüş silikalar yalnızca 1950'lerden bu yana üretiliyor olsa da üretim tonajı bakımından en önemli silika ürün grubuna dönüşecek kadar büyümüştür. Dünya genelinde, çöktürülmüş silikanın üretim kapasitesi. 1970'deki yaklaşık 400 kt'ye göre, 1999'da yaklaşık 1100 kt olmuştur. Silika jellerin üretim kapasitelerinin (1990'da), küresel bazda (Çin, Bağımsız Devletler Topluluğu (BDT) ve Doğu Avrupa hariç) yıllık yaklaşık 90 kt olduğu tahmin edilmektedir.

2000 yılı Avrupa sentetik amorf silika üretim miktarları aşağıda gösterilmektedir [49, CEFIC-ASASP, 2002]:

Ürün grubu	Üretim (ton)
Pirojenik silika	72000
Çöktürülmüş silika	285500
Silika jeller	34600

Tablo 5.3 2000 yılı sentetik amorf silika üretim miktarları [49, CEFIC-ASASP, 2002]

Tablo 5.4'te verildiği üzere, sentetik amorf silika, Avrupa Birliği'nde (AB-15) aşağıdaki yerlerde üretilmektedir:

Yer	Ürün grubu
Rheinfelden, Almanya	Pirojenik silika
Barry, Birleşik Krallık	Pirojenik silika
Antwerp, Belçika	Pirojenik silika
Rheinfelden, Almanya	Pirojenik silika
Wesseling, Almanya	Çöktürülmüş silika
Bonn-Beuel, Almanya	Çöktürülmüş silika
Zubillaga-Lantaron, İspanya	Çöktürülmüş silika
Worms, Almanya	Silika jel
Duren, Almanya	Çöktürülmüş silika
Hamina, Finlandiya	Çöktürülmüş silika
Ostende, Belçika	Çöktürülmüş silika
Uddevalla, İsveç	Çöktürülmüş silika
Warrington, Birleşik Krallık	Çöktürülmüş silika ve silika jel
Delfzijl, Hollanda	Çöktürülmüş silika
Collonges au mont d'or, Fransa	Çöktürülmüş silika
Burghausen, Almanya	Pirojenik silika
Nunchritz, Almanya	Pirojenik silika

Tablo 5.4 Ürün grupları itibariyle Avrupa sentetik amorf silika üreticilerinin yerleri [49, CEFIC-ASASP, 2002]

5.1.6 Ürün uygulamaları

Sentetik amorf silika yaklaşık 50 yıl önce ticarileştirilmiştir ve mevcut durumda çok çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu özet, bu çok yönlü ürünlere ilişkin en önemli uygulamaları kapsamaktadır.

Tüketici ürünleri

İnert niteliğinden dolayı, sentetik amorf silika, kozmetik, farmasötikler ve gıdalarda kullanılmaktadır. Farmasötik kullanıma yönelik sentetik amorf silikalar, uluslararası farmakopelerin gerekliliklerini karşılamaktadır. Sentetik amorf silikanın gıda katkı maddesi sınıfları, Dünya Sağlık Örgütü/Gıda ve Tarım Örgütü (DSÖ/FAO) Gıda Katkı Maddeleri Ortak İhtisas Komitesi gerekliliklerini karşılamaktadır. Amorf silika AB'de, Sulu Silika E551 (çöktürülmüş amorf silika ve silika jel, E551a; pirojenik amorf silika, E551b) olarak tescillidir.

Hayvan yemi

Birçok yem katkı maddesi, vitamin ve mineral ön karışımları şeklinde çok küçük miktarlarda ilave edilmektedir. Bu ön karışımlar, taşıyıcılar ve topaklanma önleyici maddeler olarak sentetik amorf silika kullanılarak üretilmektedir.

Kauçuk ve silikonlar

Sentetik amorf silika, birçok leke tutmaz ve renkli kauçuk ve silikon ürünleri için takviye dolgusu olarak kullanılmaktadır. Tipik uygulamalar arasında ayakkabılar, taşıyıcı bantlar, paspaslar, contalar, vb. bulunmaktadır. Sentetik amorf silika ile ilgili yeni bir uygulama alanını ise, silikanın lastiğin yuvarlanma direncini azalttığı, enerji tasarruflu otomobil lastikleri (yeşil lastikler) oluşturmaktadır.

Boyalar

Sentetik amorf silikalar, emülsiyon boyalarda işlevsel pigmentler olarak kullanılmaktadır.

Lake

Lakelerde en yaygın kullanılan düzleme maddeleri, sentetik amorf silikalardır.

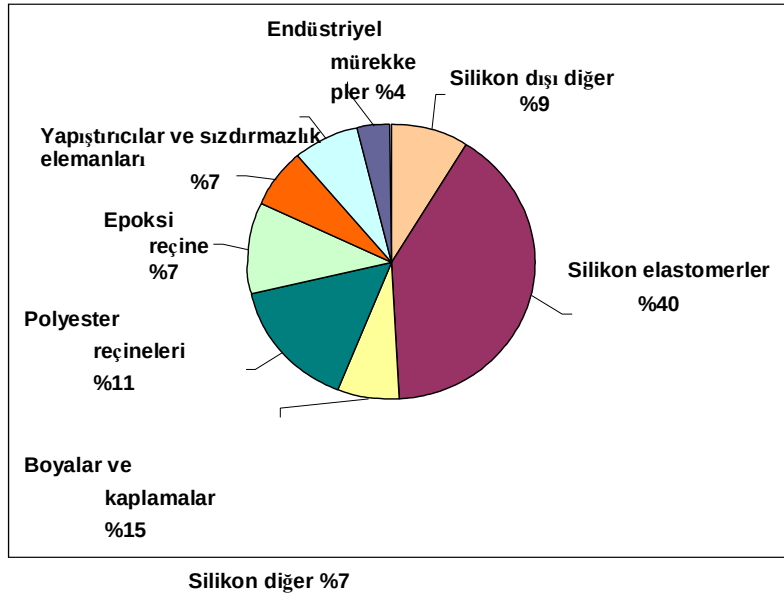
Plastik maddeler

Sentetik amorf silika, plastik filmler ile polyester ve epoksi reçinelerde, bu maddeler için iyileştirilmiş taşıma özellikleri sunan tiksotropi kontrolüne ilişkin engelleme önleyici madde olarak kullanılmaktadır. Çöktürülmüş silika, polietilen pil ayırıcı olarak kullanılmaktadır.

Kağıt

Kağıda ilave edilen küçük miktarlarda sentetik amorf silika, kağıdın basılabilirliğini ve matlığını iyileştirmektedir. Bu, ağaç tasarrufuyla birlikte daha düşük gramajlı kağıt sınıfları üretilmesini mümkün kılmaktadır. Ayrıca, sentetik amorf silika, püskürtmeli baskı, kopyalama, vb. için özel kaplamalı kağıt sınıflarında kullanılmaktadır.

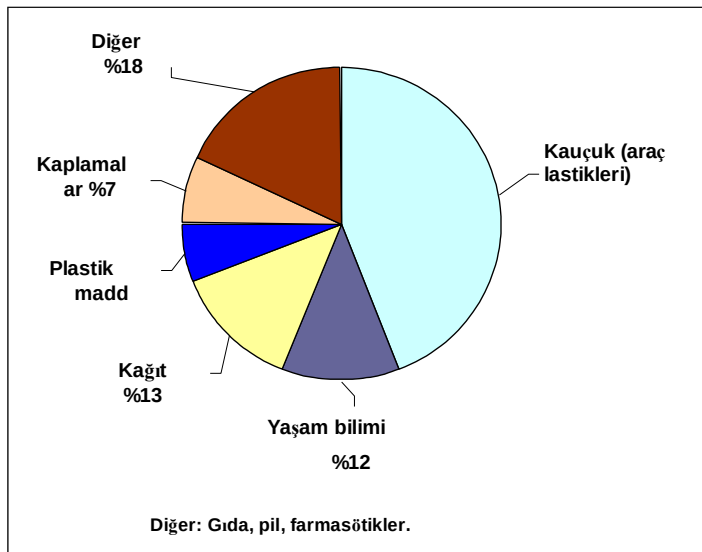
Şekil 5.3'te, Batı Avrupa'nın sentetik amorf pirojenik silika tüketimi sunulmaktadır.



Silikon dışı diğer: Farmasötik, kozmetik, toner, pil, gıda.

Şekil 5.3 Batı Avrupa sentetik amorf pirojenik silika tüketimi [49, CEFIC-ASASP, 2002]

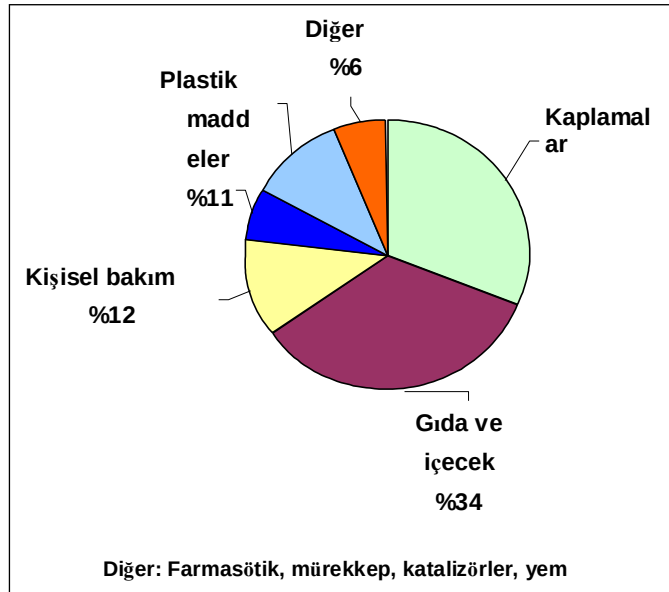
Batı Avrupa sentetik amorf çöktürülmüş silika tüketimi, Şekil 5.4'te sunulmaktadır.



Diğer: Gıda, pil, farmasötikler.

Şekil 5.4 Batı Avrupa sentetik amorf çöktürülmüş silika tüketimi [49, CEFIC-ASASP, 2002]

Batı Avrupa sentetik amorf silika jel tüketimi, Şekil 5.5'te sunulmaktadır.



Şekil 5.5 Batı Avrupa sentetik amorf silika jel tüketimi [49, CEFIC-ASASP, 2002]

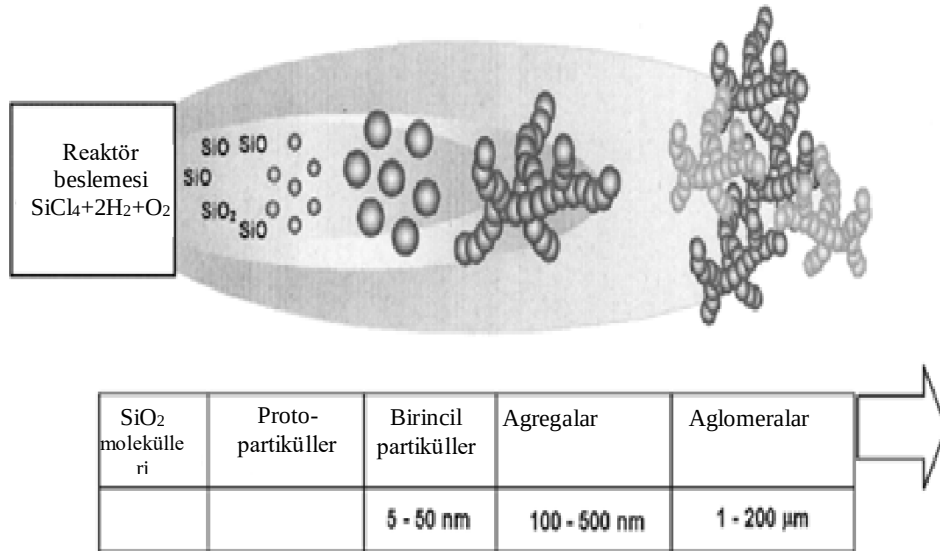
5.2 Uygulanan proses ve teknikler

Sentetik amorf silikanın farklı üretim yollarından dolayı, bu bölüm aşağıdaki şekilde yapılandırılmıştır: 5.2.1 no'lu maddede pirojenik silika üretimi açıklanırken, 5.2.2 no'lu maddede çöktürülmüş silika ve silika jel ele alınmaktadır.

5.2.1 Sentetik amorf pirojenik silika

5.2.1.1 Pirojenik silika partikülü oluşumunun temel prensipleri

Uçucu klorosilanlar ve/veya metilklorosilanlar, hidrojen ve hava karışımıyla birlikte bir reaktöre beslenir. 1200 – 1600 °C sıcaklıkta bir reaksiyon gerçekleşir ve silanların hidrolizi, SiO₂ moleküllerine yol açar. Çekirdenlenme, yoğunlaşma ve koagülasyon moleküllerden, birincil SiO₂ partiküllerini oluşturmak üzere birleşen SiO₂ proto partiküllerine ilerler. Birincil partiküller, reaksiyon bölgesi koşullarında bir araya gelerek, kararlı SiO₂ agregalarını oluşturur. Reaksiyon bölgesinin dışında birinci partiküller bulunmaz. Daha sonra agregalar, SiO₂ aglomeralarını oluşturur. Pirojenik silika partikülü oluşum prensipleri, Şekil 5.6'da gösterilmektedir.

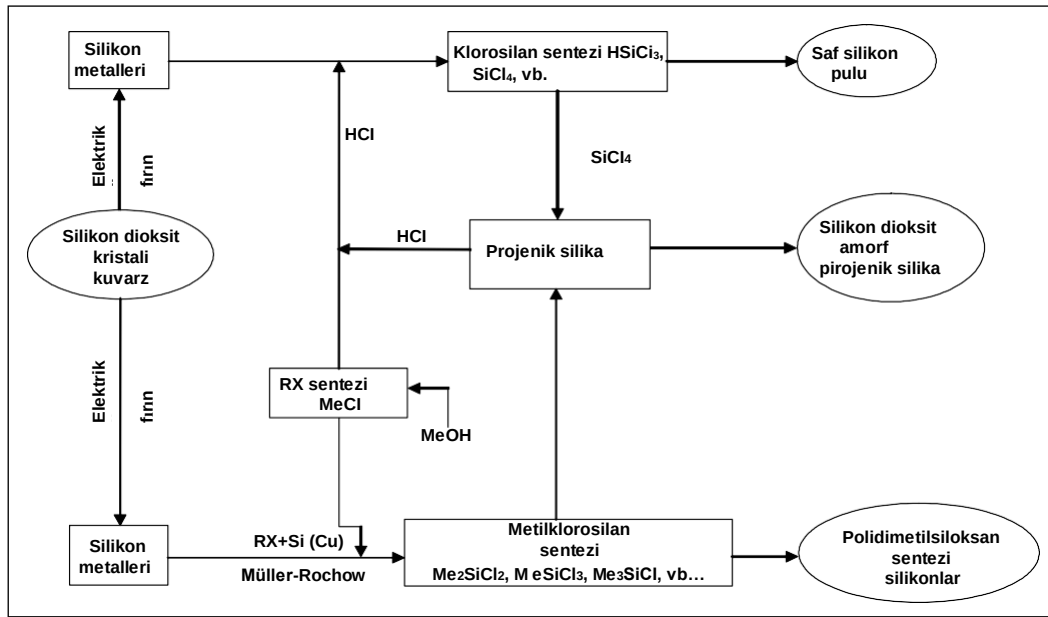


Şekil 5.6 Sentetik amorf pirojenik silika oluşumu [49, CEFIC-ASASP, 2002]

5.2.1.2 Hammadde

Pirojenik silika üretimi hammaddelerini, klorosilanlar (örneğin, SiCl₄, HSiCl₃) ve/veya alkilklorosilanlar (örneğin, metilklorosilan CH₃SiCl₃) oluşturmaktadır. Klorosilan hammaddesi doğrudan pirojenik silikanın sentezi için üretilmektedir veya diğer imalat proseslerinden (örneğin, yarı iletken sanayisi için saf silikon üretimi) elde edilen bir yan üründür. Alkilklorosilanlar, silikon kauçuk sanayisinde elde edilen yan ürünlerdir.

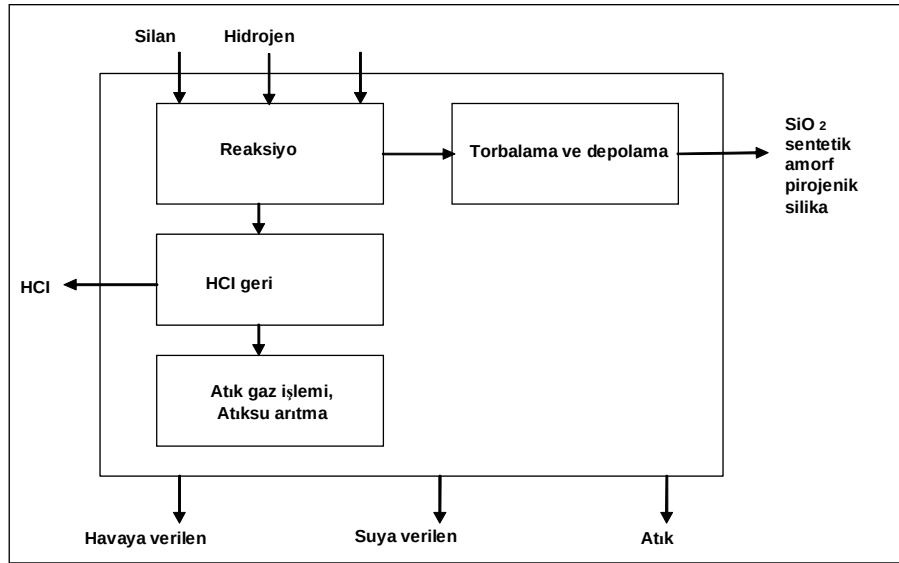
Pirojenik silika üretimine kullanılan hammadde yolları, Şekil 5.7'de gösterilmektedir.



Şekil 5.7 Pirojenik silika üretimine kullanılan hammadde yolları [49, CEFIC-ASASP, 2002]

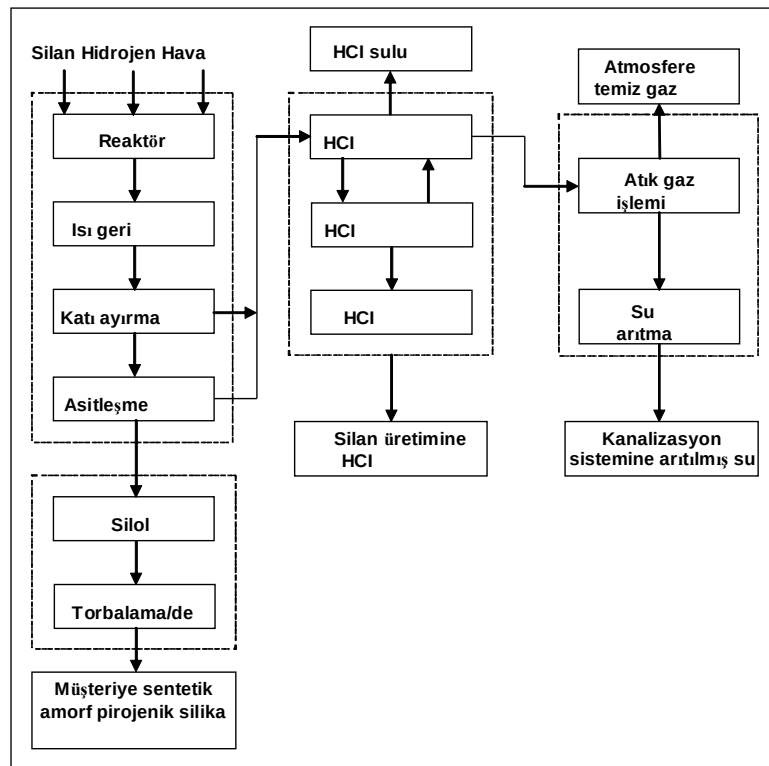
5.2.1.3 Proses tanımı

Bir sentetik amorf pirojenik silika üretim tesisi, Şekil 5.8’de gösterildiği üzere birçok üniteden oluşmaktadır.



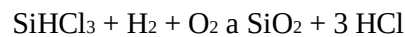
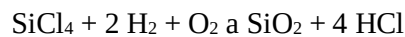
Şekil 5.8 Bir sentetik amorf pirojenik silika tesisinin ana üniteleri [49, CEFIC-ASASP, 2002]

Prosesten kaynaklanan belirli tüketim ve emisyon seviyelerini izlemek için, Şekil 5.9’da, bir sentetik amorf pirojenik silika tesisinin proses akış şeması, alt ünite seviyesinde gösterilmektedir.



Şekil 5.9 Alt ünite seviyesinde sentetik amorf pirojenik silika proses akış şeması [49, CEFIC-ASASP, 2002]

Pirojenik silika imalatında hammadde olarak hidrojen, hava ve çeşitli klorlanmış silan harmanları kullanılmaktadır. En yaygın klorlanmış hammaddeler, silikon tetraklorür (SiCl_4), triklorosilan (SiHCl_3) ve metiltriklorosilandır (SiCH_3Cl_3).



Ayrıca, hammadde olarak tek başına veya silikon tetraklorürle karıştırılmış olarak metiltriklorosilan kullanılabilir. Bu durumda, aşağıdaki reaksiyon gerçekleşmektedir:



Hammaddeler silan, hidrojen ve hava, silika üretmek için reaktörün alev bölgesinde reaksiyona girmektedir. Reaktörden çıkan gazlar silikanın tamamı ile aerosol formunda soğutulmaktadır. Daha sonra silika, atık gaz içeren hidroklorik asitten ayrılmaktadır. Sonraki adımda, pirojenik silikanın yüzeyine adsorbe edilen geriye kalan hidroklorür giderilmektedir. Silika, pnömatik olarak depolama silolarına taşınarak, torbalanmakta veya karayolu ya da demiryoluyla dökme olarak tüketicilere ulaştırılmaktadır.

Hidrojen klorür, ticari derişimlerde hidroklorik asit elde etmek için hidrojen klorür, absorpsiyon yoluyla atık gazdan çıkarılarak elde edilmektedir (örneğin, silikon tetraklorür gibi klorosilanlar ve hidrojen üretmek için metalürjik silikonla reaksiyona sokularak yeniden kullanılabilir).

Klor da bir yan üründür ve sodyum hipoklorit çözeltisi elde etmek için kostik soda kullanılarak atık gazdan çıkarılarak elde edilmektedir (hidrojen klorürün absorpsiyonu sonrasında). Bu çözelti ise atıksu arıtma yoluyla sodyum klorür çözeltisine dönüştürülmektedir.

Pirojenik silika ürünlerinin özellikleri, hammadde, alev bileşimi ve alev sıcaklığı gibi çeşitli proses parametreleriyle kontrol edilebilmektedir.

5.2.2 Sentetik amorf çöktürülmüş silika ve silika jel

Silika jeller ile çöktürülmüş silikanın üretim prosesleri, aşağıdaki ünite işlemlerine ayrılabilir: hammadde depolanması, sentez, yıkama (katı-sıvı filtrasyonu), kurutma, ambalajlama ve depolama. İsteğe bağlı olarak, kurutma adımından sonra ürün, hidrofobik özelliği artırmak için öğütülebilmekte, tanelendirilebilmekte veya yüzey işlemine tabi tutulabilmektedir. Bu münferit adımlar, sürekli veya kesikli proses şeklinde gerçekleştirilmektedir.

5.2.2.1 Hammadde

Çöktürülmüş silika ve silika jellerin üretimine yönelik hammaddeleri, sulu alkali metal silikat çözeltileri (örneğin su camı) ve asitler, genellikle sülfürik asit, oluşturmaktadır. Ayrıca, hidroklorik asit, organohalosilanlar, karbon dioksit veya karbon dioksitin mineral asitlerle kombinasyonları ile çöktürme gerçekleştirilmektedir ancak bunlar çok düşük ekonomik önem arz etmektedir.

5.2.2.1.1 Su camı

Su camı ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n \text{SiO}_2$; $n = 2$ to 4) bir sulu sodyum silikat çözeltisidir (bakınız Cam İmalat Sanayisi MET-REF ve 7.8 no'lu madde). Endüstriyel üretim, iki adımda gerçekleştirilmektedir. Birinci adımda, kum ve soda külünden, bu iki bileşen cam fırınında yaklaşık 1300°C 'de eritilerek su camı kırıkları elde edilmektedir. İkinci adımda, bu cam kırıkları, bir otoklavda su ile çözülerek, su camı elde edilmektedir. Su camı, renksiz, kokusuz, yanmaz ancak güçlü alkalın sıvıdır (yaklaşık pH 11). Molar oranı ($\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$) ve katı içeriği ile nitelendirilmektedir.

5.2.2.1.2 Sülfürik asit

Sülfürik asit (H_2SO_4), derişimi ile nitelendirilen renksiz, kokusuz, yanmaz ancak güçlü asidik sıvıdır (bakınız Büyük Hacimli İnorganik Kimyasallar - Amonyak, Asit ve Gübre (LVIC-AAF) MET-REF).

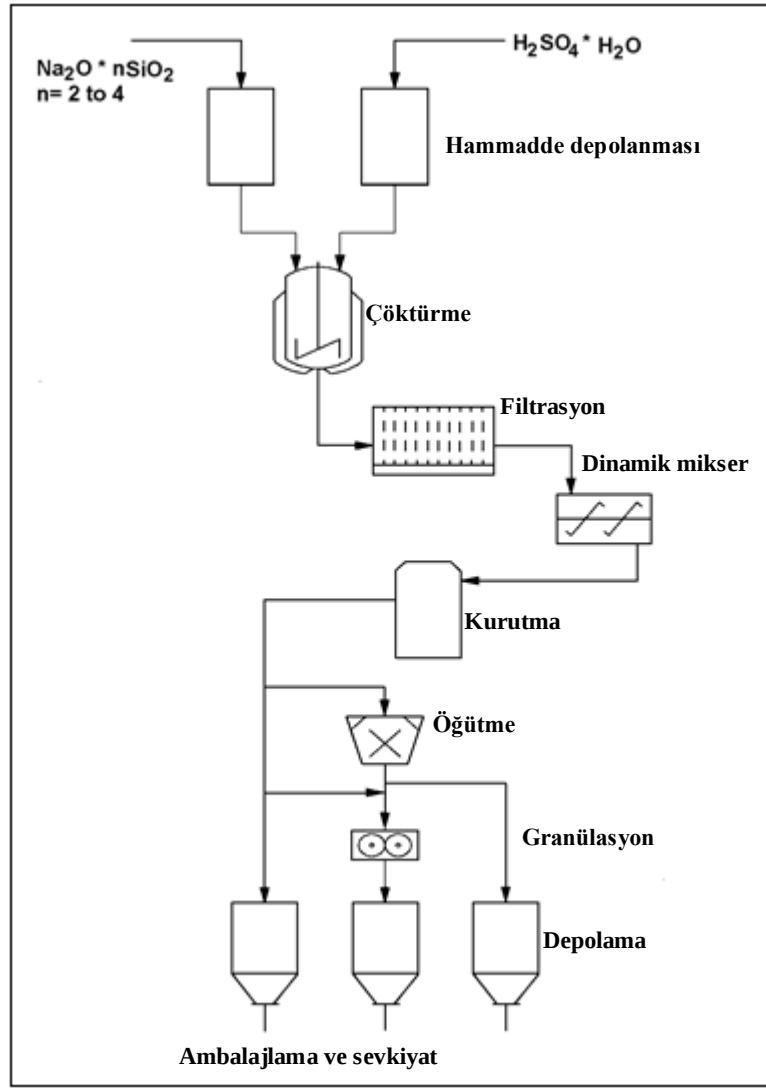
5.2.2.1.3 Hammadde depolanması

Su camı çözeltisi normalde kapalı karbon çelik veya fiber takviyeli plastik tanklarda depolanmaktadır, bununla beraber bazı zamanlar diğer tanklar da kullanılmaktadır. Yaygın olarak, hacmi 1000 m^3 'e kadar çıkan tanklar kullanılmaktadır. Su camı ile reaksiyondan dolayı, alüminyum, çinko, çinko kaplama çelik ve cam, tanklar için uygun malzemeler değildir. Kış aylarında su camının donmasını önlemek için, tankların üretim ünitelerinin içinde tesis edilmesi uygun olmaktadır. Tankların yine de açık havada bulunması gerekiyorsa, tankların yalıtımları ve ısıtılmaları sağlanmalıdır. Katı silika çökeltileri birikmesini önlemek için, yerel sıcak noktalar önlenmelidir.

Sülfürik asit, nem korumalı kapalı çelik tanklarda depolanmalıdır. Üretim prosesinde genellikle birkaç 100 m^3 'lük depolama kapasiteleri kullanılmaktadır.

5.2.2.2 Üretim prosesi - çöktürülmüş silika

Silika üretim prosesi, aşağıda belirtilen kesikli veya sürekli ünite prosesleri ve işlemlerine ayrılabilir: Hammadde depolanması, sentez (çöktürme), katı-sıvı filtrasyonu, kurutma, depolama, ambalajlama ve sevkiyat. İsteğe bağlı olarak, kurutma adımından sonra ürünün öğütülmesi, tanelendirilmesi veya yüzey işlemi gerçekleştirilebilmektedir. Üretim prosesi, Şekil 5.10'da gösterilmektedir.

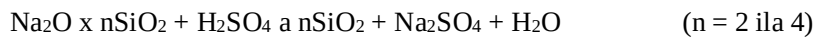


Şekil 5.10 Çöktürülmüş silika üretim prosesi akış şeması [49, CEFIC-ASASP, 2002]

Not: Bu proses aynı zamanda, çöktürmede kullanılan asidin yerini metal tuzları çözeltilerinin aldığı, kalsiyum, magnezyum veya alüminyum silikat gibi metal silikatların üretiminde uygulanabilmektedir.

5.2.2.2.1 Çöktürme prosesi

Alkali metal silikat çözeltilerinin (örneğin, su camı), mineral asitle (örneğin, sülfürik asit) reaksiyonunda, silika aşağıdaki denkleme göre çökelmektedir:



Asidik koşullarda üretilen silika jellerin aksine, bu durumda, çöktürme nötr veya alkalın ortamlarda gerçekleştirilmektedir. Çöktürülmüş silikanın özellikleri, reaktör tasarımı ve proses parametreleri değişikliğinden etkilenebilmektedir.

Silikanın planlanan uygulamasına bağlı olarak, sıcaklık (40 – 95 °C), pH (4.5 – 12.5), akışlar, kalış süresi (birkaç saate kadar), enerji karışımı, reaktör geometrisi, vb. gibi münferit çöktürme parametreleri seçilmek zorundadır. Bu parametrelerin düzenlenmesiyle, farklı özelliklere sahip çok çeşitli silika ürünleri üretilmektedir. Bu adımın katı içeriği genelde, 50 - 200 g/l arasındaki bir yoğunlukla nitelendirilmektedir.

Bugüne kadar, sürekli çöktürme teknikleri bildirilmiş olsa da yalnızca, karıştırılan kaplarda kesikli çöktürme prosesleri ekonomik önem kazanmıştır.

5.2.2.2.2 Filtrasyon prosesi

Çöktürme adımından alınan asıltı, filtrelenebilir. Bu amaçla, normal filtreli presler, membran filtreli presler veya bantlı/tamburlu filtreler kullanılmaktadır. Kesikli döngüde çalışan filtreli preslerin aksine, tamburlu ve bantlı filtreler sürekli şekilde çalışmaktadır. Ekipman seçimi, üretilen silikanın özellikleri ve yapısına bağlıdır. Filtre kekinin katı içeriği, kullanılan filtrasyon tekniklerine bağlı olarak, genelde ağırlıkça %15 - 25 arasında değişmektedir. Filtrasyondan sonra, tuzların giderimi (normalde filtrasyon bölümünde yapılmaktadır) için bir yıkama adım gelmektedir. Üründe kalan tuz seviyesi, son silikanın planlanan uygulamasına bağlı olmaktadır.

5.2.2.2.3 Filtre keki işlemi

Bazı durumlarda, belli ürün özelliklerini elde etmek için, filtre keki, yüksek kesme filtreleri kullanılarak yeniden askıya alınmakta ve arkasından kurutma prosesine verilmektedir.

5.2.2.2.4 Kurutma prosesi

Kurutma, çöktürme prosesinde elde edilen silika asıltısının filtrelenebilir ve yıkanmasını izlemektedir. Filtrelenen ürünün katı içeriği yalnızca yaklaşık ağırlıkça %15 - 25 arasında olduğundan, son ürünün her 100 kg'si için yaklaşık 400 - 600 kg su buharlaştırılmak zorundadır. Bu nedenle, kurutma maliyeti, toplam silika üretim maliyetlerinin önemli bir bölümünü oluşturmaktadır. Kurutma, son ürün için gereken özelliklere bağlı olarak, farklı proseslere göre gerçekleştirilmektedir. Endüstriyel ölçekteki işlemlerde, bantlı kurutucular, türbinli kurutucular, geri dönüşümlü kurutucular, döner tamburlu kurutucular ve püskürtmeli kurutucular kullanılmaktadır. Bu adım, mükemmel absorpsiyon ve serbest akış özelliklerine sahip ince dağılımlı, homojen toz elde edilmesini sağlamaktadır.

5.2.2.2.5 Öğütme prosesi

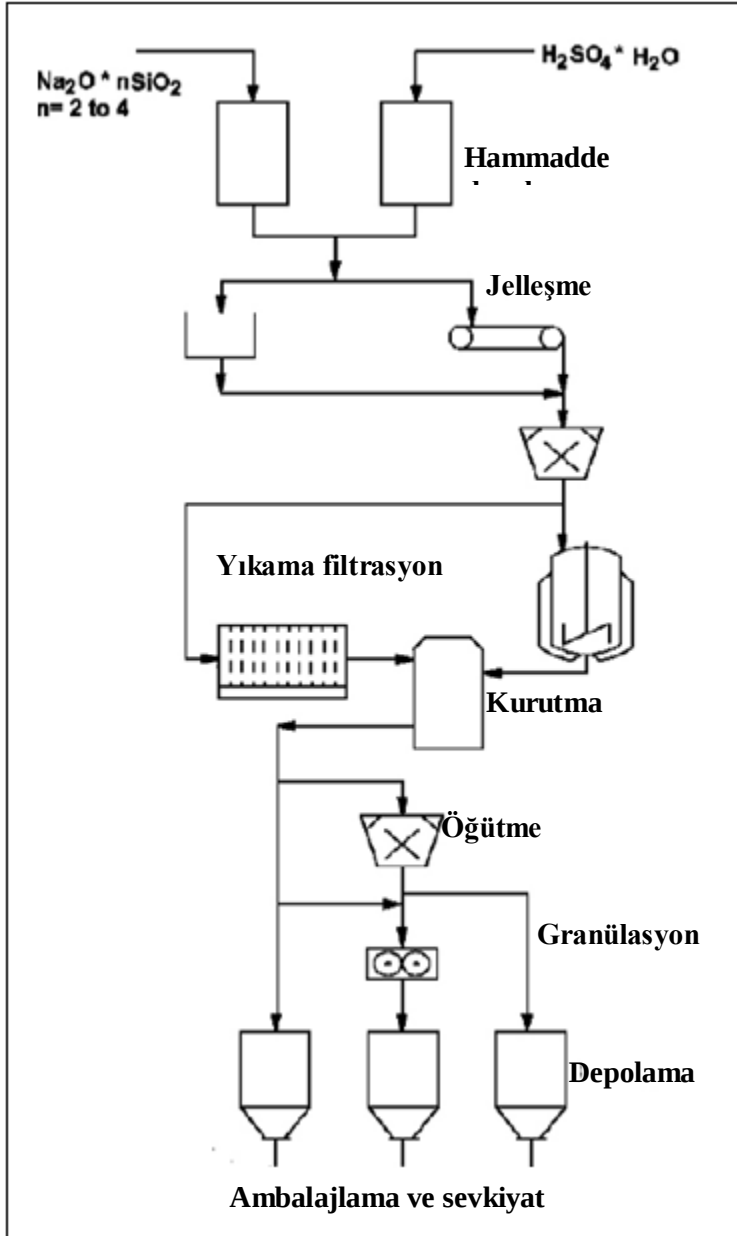
Konvansiyonel kurutmadan sonrasında ürün, jet değirmenleri veya mekanik değirmenlerde öğütülmesi gereken düzensiz granül biçimindedir. Bu adım, hava ve buhar gerektirmektedir ve enerji yoğunudur. Bu proses sırasında esas olarak, ürünün tane boyu dağılımı ve elekte kalan malzeme özellikleri değiştirilmektedir.

5.2.2.2.6 Granülasyon prosesi

Belli uygulamalarda, tozsuz ürüne ihtiyaç vardır ve bu gereksinimi karşılamak için, püskürtmeli kurutma ile kurutulmuş veya öğütülmüş ürün, tanelendirilmek zorundadır. Granülasyon normalde tamburlu granülasyon ekipmanıyla yapılmaktadır.

5.2.2.3 Üretim prosesi - silika jel

Çöktürülmüş silikada olduğu gibi, silika jeller, sulu alkali metal silikatların, asitlerle nötralizasyonu yoluyla üretilmektedir. Ticari ölçekte, bu proses, hammadde seyreltme bölümü (isteğe bağlı), sentez (sol oluşumu/ jelleşme), yıkama/ yaşlandırma ve kurutma ve bunları izleyen eleme, öğütme veya gerekli son ürün kalitesine bağlı olarak yüzey modifikasyonundan oluşmaktadır. Ambalajlama, depolama ve sevkiyat gibi müteakip adımlar, çöktürülmüş silika ile ilgili işlemlere benzerdir. Üretim prosesi, Şekil 5,1 5.1'de gösterilmektedir.



Şekil 5.11 Silika jel üretim prosesi akış şeması [49, CEFIC-ASASP, 2002]

5.2.2.3.1 Sentez

İlk sentez adımı, su camı ve seyreltik sülfürik asidin kontrollü olarak karıştırılması ile üretilen bir hidrosol oluşumundan oluşmaktadır. Bazı durumlarda, diğer asitler de kullanılabilir.

Bu hidrosolün asitlik (pH) ve SiO₂ içeriği, hammaddelerin derişimi ve karışım oranıyla belirlenmektedir. Hidrosol fazı, hammaddelerin karıştırıldığı noktadan, ani viskozite artışı, ortalama moleküler ağırlık ve elastikiyet modülü ile nitelendirilen katılaşma başlangıcına kadar uzanmaktadır. Sol oluşturma adımı, kararsız ara, monomer ortosilisik asit oluşmakta, bu asit daha sonra, oligomerleri oluşturmak üzere hızlı bir şekilde asit-katalize yoğunlaşma reaksiyonundan geçmektedir. Moleküler ağırlık yaklaşık 6000'e ulaştığında, hem viskozite hem elastikiyet modülünde ani artış gözlemlenmektedir. Bu artış, solün daha sonra kendi iç yapısını daha da geliştirecek jele dönüşümünü göstergesi olmaktadır. Hidrojel durumunda, açık, dalı zincir yapısı oluşturmak üzere çapraz bağlanan daha büyük aglomeralar elde edilmektedir. Jelleşme koşullarının seçimi, hidrojinin tane boyu ve formunu belirleyebilmektedir; endüstriyel prosesler normalde büyük parça veya küre biçimli boncuklar oluşturmaktadır.

5.2.2.3.2 Yıkama/yaşlandırma

Müteakip yıkama prosesi sırasında, jeli saflaştırmak için fazla tuzlar giderilmekte ancak bu aynı zamanda, jelin çerçevesinde yapısal değişikliklere yol açmaktadır. Uygun yıkama koşulları seçimiyle (örneğin, pH, sıcaklık, süre), saflaştırılmış hidrojel için farklı özgül yüzey alanları elde edilebilmektedir. Yıkama, sürekli veya kesikli çalışan sabit yataklar ya da şlamlarda gerçekleştirilebilmektedir. Oluşan hidrojel, su ile dolmuş üç boyutlu gözenek ağları veren kesintisiz yapıdadır. Kütle-birim başına toplam gözenek miktarı, gözenek hacmi olarak adlandırılmaktadır ve jel tipinin özel özelliğidir.

5.2.2.3.3 Kurutma

Hidrojel olarak silika birkaç uygulama için kullanılabilse de çoğu durumda jel kurutulmak durumundadır. Kurutma prosesi sırasında, gözeneklerde çözücünün yüzey gerilimi, hidrojel hacmini daraltabilmektedir. Yavaş kurutmada, bir silika hidrojelden su buharlaştıkça, suyun yüzey geriliminden dolayı yapı kademeli olarak çökmektedir. Nihai olarak, su buharlaşmaya devam etse dahi jel yapısının artık daralmadığı bir noktaya ulaşılmaktadır. Bu noktada jel, kserojel olarak adlandırılmaktadır. Hızlı kurutma, daralmayı en aza indirebilmektedir ve kurutmayı izleyen çözücü değişimi ile su giderimi aynı etkiyi doğurmaktadır. Önemsiz miktarda gözenek hacmi kaybı ile birlikte kurutulan malzemeler, aerogeller olarak adlandırılmaktadır. Ayrıca, gözenek hacmini korumak için kritikaltı veya kritiküstü kurutma koşulları uygulanabilmektedir ancak bu tekniklerin herhangi bir endüstriyel ilgisi bulunmamaktadır. Ticari hidrojel ürünleri genelde %50 - 70 arasında bir su içeriğine sahiptir. Buna ek olarak, gözeneklerden su giderimi, dağılım kontrollü olacağından (dolayısıyla daha uzun kurutma süreleri veya daha yüksek sıcaklıklar gerektireceğinden) bu, çok etkin ancak enerji harcayan kurutma yöntemine yönelik bir ihtiyacı ortaya çıkaracak şekilde birleşmektedir. Kurutma ekipmanı seçimi, kserojelin gözenek hacmini etkileyeceğinden, endüstriyel ölçekte tablalı kurutucular, banthı kurutucular, geri dönüşümlü kurutucular, sabit yataklı kurutucular ve ani kurutucular gibi çeşitli kurutma teknikleri uygulanmaktadır. Ayrıca, silika asıltıları püskürtmeli kurutma ile kurutulabilmektedir.

5.2.2.3.4 Kurutma sonrası süreç

Adsorpsiyon uygulamalarında olduğu gibi kaba malzemenin gerekli olması halinde kserojel elenebilmekte veya diğer uygulamalar için öğütülebilmektedir. Gerekli tane boyu ve tane boyu dağılımına bağlı olarak, silika jeller, jet değirmenleri veya mekanik değirmenler kullanılarak öğütülmektedir.

5.2.2.3.5 Depolama

Silika jel, ürün kalitesini korumak, özellikle nem adsorpsiyonu veya desorpsiyonunu önlemek için kapalı konteynerlerde depolanmalıdır.

5.2.2.4 Temel proses parametreleri – sentetik amorf çöktürülmüş silika ve silika jel

5.2.2.4.1 Yaş kademe prosesi

Yaş kademe prosesi esas olarak, sentetik silika oluşturmak üzere, bir sulu sodyum silikat çözeltisinin, sülfürik asit ilavesiyle destabilizasyonudur. Ekleme, pH, sıcaklık ve derişim sırasına bağlı olarak, ortaya çıkan ürün ya bir çöktürülmüş silika, silika jel ya da bir kombinasyon ürünüdür. Silika jel veya çöktürülmüş silika şlamı daha sonra yıkanarak, sıralı veya kombine proses ünitelerinde yoğunlaştırılmaktadır.

Yaş kademe prosesinin temel çevresel etkisi, üretilen atıksudur. Muhtemel çevresel etkilere sahip atıksu özellikleri şöyledir:

- Atık miktarı
- Askıda katı maddeler
- pH
- Sıcaklık
- Sodyum sülfat içeriği.

Su kullanımı, dolayısıyla üretilen atıksu miktarı, büyük ölçüde gerekli ürün özellikleriyle belirlenmektedir. Sodyum silikat ve sülfürik asit derişimleri (seyreltme), gerekli silika ürününü elde etmek için doğru bir şekilde kontrol edilmek zorundadır. Reaksiyonda oluşan sodyum sülfat yan ürünü, silikanın kullanıldığı çoğu uygulamada zararlıdır ve sonuç olarak, yıkama ile giderilmek zorundadır.

Temel çevresel parametrelere ilişkin kontrol prosedürleri aşağıda tanımlanmaktadır.

Atık miktarı

Oluşan atık miktarı, yıkama/derişim filtreleri işlemine bağlıdır. Ayrıca, üretilen silika tipi, oluşan atık miktarını etkileyecektir. Ürün kalitesi tamamıyla gereken silika saflığının elde edilmesine yönelik yıkama adımlarına bağlıdır. Örnek olarak, sodyum sülfat içeriği, gıda sanayisinde silika kullanımı için sınırlayıcı bir faktördür, bu nedenle, Na_2SO_4 yüksek verimlilikle giderilmelidir.

Askıda katı maddeler

Yıkama/derişim filtrelerinin doğru işletim ve bakımı, silika üretim atıklarındaki askıda katı maddelerin kontrolünde önemli bir rol oynamaktadır. Gerektiğinde, sedimentasyon, flokülasyon, filtreleme, vb. olmak üzere standart atık işlemi teknolojisi kullanılarak atıktaki askıda katı maddeler daha da azaltılabilmektedir.

pH ayarı

Silika yaş proseslerinde oluşan atıksuyun pH'si, üretilen silika tipine bağlıdır. Atık doğal akarsular veya denize deşarj edilmeden önce, asit/alkali ilavesiyle pH gereken seviyeye ayarlanabilmektedir.

Sıcaklık

Silika yaş proses atıklarının sıcaklığı, proses suyunun ısıtılmasında kullanılacak kadar yüksektir ve ısı geri kazanımı için ekonomik olarak uygulanabilir. Yıkama verimliliğini iyileştirmek için, yıkama suyu, kurutma prosesi egzoz gazı ile ısıtılabilir. Ayrıca, yüksek filtre keki sıcaklıkları, kurutma adımında enerji tasarrufu sağlayabilmektedir.

Sodyum sülfat

Sodyum sülfat derişimi genelde ekonomik olarak uygulanabilir olacak şekilde geri kazanım için çok düşüktür. 5.4.2.1 no'lu maddede belirtildiği üzere çoğu geri kazanım veya en aza indirme tekniklerinde sorunlar bulunmaktadır.

5.2.2.4.2 Kuru kademe prosesi

Kurutma öncesinde, silika şlamı filtreleme yoluyla yoğunlaştırılmaktadır. Yıkama ve şlam derişimi genelde filtreli pres veya tamburlu/diskli filtre olmak üzere aynı proses ünitesinde gerçekleştirilmektedir. Yaş proses şlam veya filtre keki, ayrı kurutma kademesi işlemlerinde kurutulmakta, öğütülmekte ve ambalajlanmaktadır. Silika şlamı veya filtre keki, esas olarak bir kuru silika ürünü elde etmek üzere suyun buharlaştırıldığı bir kurutucuya (püskürtmeli, akışkan yataklı, tamburlu, vb.) verilmektedir.

Kuru silika ürünü tonu başına buharlaştırılacak su miktarı şunlara bağlıdır:

- Silika tipi (soğurabilirlik)
- Sıvı/katı ayırma
- Kurutma teknolojisi

Kurutma adımı, aşağıdaki gibi diğer proses işlemleri izlemektedir:

- Öğütme ve/veya granülasyon
- Ambalajlama

Silika tipi

Silika tipi (esas olarak silikanın soğurabilirliği), kurutma prosesi emisyonlarını etkileyen en önemli faktördür. Buharlaştırılacak su miktarı, silika ürünü tonu başına 4-6 tona kadar çıkabilmektedir. Çeşitli silika ürün tiplerinin yapısının, ürüne özgü bir özellik olduğu ve ürün işlevine zarar vermeden değiştirilemeyeceği unutulmamalıdır.

Sıvı/katı ayırma

Yaş prodesteki derişim filtresi, kuru ürün elde etmek amacıyla buharlaştırılmak zorunda olan su miktarını azaltmak üzere silika şlamını susuzlaştırmak için kullanılmaktadır. Farklı filtre tipleri, su giderme verimlilikleri konusunda az çok etkin olacaktır. Basınçlı filtreler, vakumlu filtrelerle göre genellikle daha düşük filtre kekiyle sonuçlanmaktadır. Bu bakımdan, filtre seçimi doğrudan kurutma aşamasındaki enerji tüketimiyle bağlantılı olmaktadır. Filtre tipi ve kurutucu tipi seçimi, bazı kurutucular yalnızca şlam beslemesini alırken, diğer tiplerin filtre kekiyle daha iyi çalışması nedeniyle birbiriyle bağlantılıdır. Filtre keki beslemesini kullanan kurutucular, basınçlı filtrelerle elde edilebilen daha düşük filtre keki su seviyelerinden yararlanabilmektedir. Mümkün olan en düşük filtre keki su seviyesini elde etmek amacıyla her bir silika ürünü için filtre işlemi optimize edilmek zorundadır. Filtrasyon ortamının bakımı, filtrasyon ünitesinin uygun performansının sürdürülmesinde bir başka temel unsurdur.

Kurutma teknolojisi

Kurutucular, yukarıda açıklandığı üzere, şlam beslemeli veya filtre keki beslemeli olabilmektedir. Doğru bir şekilde çalıştırılan ve yüksek giriş sıcaklıklarının kullanıldığı modern kurutma ekipmanı, yüksek seviyeli termal verimlilik sağlayacaktır. Bununla beraber, bazı silika ürünleri, kontrollü tane boyu dağılımı elde etmek için kurutma prosesinde oluşturulmaktadır ve bu, genel termal verimlilik üzerinde bir etki doğurabilmektedir. Genel anlamda, kurutma adımı, oldukça gelişmiş bir prodestir ve proses ekonomisi etkenleri otomatik olarak, uygun kurutma maliyetleriyle birlikte azaltılmış emisyonları beraberinde getirmektedir. Emisyon miktarları ve CO₂ seviyeleri güçlü bir şekilde kurutucu tipi ve kurutucu işletiminden etkilenmektedir. Partiküller için, kurutucular daima, genelde torbalı filtre odaları olmak üzere toz toplama ekipmanı ile donatılmaktadır. Diğer kontrol teknikleri, bir yıkayıcı ile torbalı filtre odası filtresinin izlediği ventüri yıkayıcılar ve siklonları içermektedir. Yıkayıcı sistemlerini kullanmanın dezavantajı, kendisinin artırılması gerekebilecek kirli atıksu oluşumudur. Yüksek nem içerikli hava emisyonları için, ventüri yıkayıcılar tek etkin temizleme çözümüdür.

Öğütme ve/veya granülasyon

Bitmiş silika ürününün tane boyunu kontrol etmek için değirmen ve taneleyiciler kullanılmaktadır. Değirmenler, tane boyunun küçültülmesi için kullanılmaktadır ve genelde çekiçli değirmen veya jet değirmenlerinin çeşitleridir. Bu üniteler, silika tesisindeki büyük enerji kullanıcılarıdır. Taneleyiciler, esas olarak iyileştirilmiş taşıma ve tozlanmanın azaltılması için silika tane boyunun büyütülmesi amacıyla kullanılmaktadır. Değirmen ve taneleyicilere giriş ve çıkış genelde, ürün geri kazanımı ve toz çekişi için torba filtre odalı havai sistemlerle sevk edilmektedir.

Ambalajlama

Ambalajlama genelde, müşterinin ihtiyaçlarına göre 5 - 25 kg'lık kağıt veya plastik torbalar, 100 - 1000 kg'lık büyük torbalar veya silo konteynerlerini dolduran otomatik ya da manüel makineler kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Partikülleri en aza indirmek için bu torbalama makinelerinin daima kendi toz çekiş ve kontrol sistemleri bulunmaktadır. Ayrıca, iyi havalandırılmış ve sınırlandırılmış ambalajlama alanları önerilmektedir.

5.2.3 Sentetik amorf silikanın taşınması

Son ürün pnömatik olarak, depolandığı ve daha sonra dökme yük veya torbalanmış olarak sevk edildiği bir siloya taşınmaktadır. Taşıma için havaya ihtiyaç vardır ancak, gerekli miktarlar, taşınan ürüne bağlı olarak değişmektedir. Duruma göre, kalite ve yatırım/işletme maliyetleri açısından yoğun veya seyreltik fazlı taşıma sistemi en iyi sistem olmaktadır. Taşıma için ihtiyaç duyulan hava azaldıkça, münferit silo filtrelerinin alanı daha küçük olabilmektedir.

Silo filtreleri, mum tipi jet filtreler veya torba filtreler olabilmekte ve her iki filtre tipi de genel toz emisyonunu azaltabilmektedir. Taşıma için kullanılan havaya ek olarak, uzun süreli depolamadan sonra tozu yeniden akışkanlaştırmak için silolarda da hava kullanılmaktadır. Taşıma ve depolama için, metal borular ve silolar endüstri standardıdır.

Silikanın çok katmanlı kağıt torbalarda veya plastik torbalarda torbalanması, çalışanın en az derecede maruz kalmasını sağlamak için uygun ekipmanla birlikte türbinli paketleyiciler, havalı paketleyiciler, vakumlu paketleyiciler, vidalı paketleyiciler, vb. gibi standart toz paketleme makineleriyle yapılmaktadır. Çuvallara ek olarak, ürün aynı zamanda dökme yük konteynerlerinde (örneğin, büyük torbalar) torbalanmakta veya vagonlar ya da kamyonlarla sevk edilmektedir. Sentetik amorf silika yaygın olarak torba, büyük torba, dökme yük konteynerleri ve silo tankerleriyle karayolu, demiryolu ve denizyoluyla taşınmaktadır. Standart sevkiyat birimleri, paletler üzerinde torbalardır. Su alımını sınırlandırmak için paletler, örneğin PE folyo ile sıkıca bağlanmaktadır. Uluslararası kurallara göre, sentetik amorf silika, tehlikeli madde olarak sınıflandırılmamaktadır.

5.2.4 Proses ve ürün trendleri

Endüstriyel ölçekte, sentetik amorf silika, Si-organik bileşiklerle yüzey modifikasyonu gerçekleştirilerek hidrofobik hale getirilmektedir. Yüzeyi değiştirilmiş sentetik amorf silika, fiziksel veya kimyasal işlemle elde edilebilmektedir. Silika partikülü yüzeyinin kimyasal modifikasyon yöntemleri, bir başka ifadeyle sililasyon, hem çok fazla hem değişkendir. En yaygın işlem maddeleri, dimetildiklorosilan, hekzametildisilazan ve polidimetilsiloksan akışkanları gibi organosilikon bileşikleridir.

5.3 Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri

5.3.1 Sentetik amorf pirojenik silika

Bu bölümün kapsamı, üretim prosesinin ana ünitelerinin sunulduğu Şekil 5.8 ile ilgilidir.

5.3.1.1 Hammadde ve enerji tüketimi

5.3.1.1.1 Hammadde

Pirojenik silika üretimi için silanlar, hidrojen ve havaya ihtiyaç vardır. Kullanılan hammaddelerle ilgili tipik değerler, Tablo 5.5'te verilmektedir.

Hammadde	Silika tonu başına talep
Silan	2500 – 2900 kg
Hidrojen	~ 1000 Nm ³

Tablo 5.5 Hammadde tüketimi – sentetik amorf pirojenik silika [49, CEFIC-ASASP, 2002]

5.3.1.1.2 Enerji tüketimi

Enerji, hidrojen gazı ve yanma havasının ısıtılması, klorosilanların (ve/veya metilklorosilanlar) buharlaştırılması ayrıca, silika yüzeyinden artık hidroklorürün giderilmesi için kullanılmaktadır. Aşağıda Tablo 5.6'da verilen enerji tüketim değerine, HCl geri kazanımı için kullanılan enerji de dahildir.

Enerji tüketimi	GJ/t silika
Tipik değer	15-18

Tablo 5.6 Enerji tüketimi - sentetik amorf pirojenik silika [49, CEFIC-ASASP, 2002]

5.3.1.2 Emisyon seviyeleri

5.3.1.2.1 Havaya verilen emisyonlar

Esas olarak, emisyon noktalarını, absorpsiyon yıkayıcı sisteminden çıkan atık gaz ile depodan silolara taşıma havasının atmosfere tahliyesi oluşturmakta olup, bunlar aşağıda Tablo 5.7'de verilmektedir:

Emisyon derişimleri	mg/Nm ³	kg/t / silika
Partiküller	<50	<0,3
CO (*)	<3500	
NO _x	<50	<0,1
Cl ₂	<10	<0,05
HCl	<10	<0,1
VOC	<50	<0,3
CO ₂ , doğrudan proses kaynaklı (**)		<640
(*) Proses tasarımına bağlıdır. (**) Silan hammadesine bağlıdır.. Belli alkilsilanlarda <750 kg/t silika. Notlar: 1) TA Luft 2002'ye göre, partikül ve Cl ₂ derişimleri çok daha düşüktür, partiküller <20 mg/Nm ³ ve Cl ₂ <3 mg/Nm ³ . 2) VOC emisyon seviyeleri, <20 mg/Nm ³ ve 0,1 kg/t silika'dır. 3) Ayrıca bakınız 8.2.3 no'lu madde ve Kimya Sektöründeki Ortak Atıksu ve Atık Gaz İşlem/Yönetim Sistemleri (CWW) MET-REF).		

Tablo 5.7 Emisyon derişimleri ve emisyon değerleri – sentetik amorf pirojenik silika [49, CEFIC-ASASP, 2002]

5.3.1.2.2 Suya verilen emisyonlar

Pirojenik silika prosesinde, suya verilen emisyonlar çok fazla sorun oluşturmamaktadır. Atıksu esas olarak, atıksuya küçük partiküller ve KOİ katkıları veren küçük miktarlarda diğer malzemelerle birlikte, hipoklorit işlemi ile oluşan sulu NaCl çözeltilerinden oluşmaktadır. Ülke akarsularına atıksu deşarj sıcaklıkları, 30 °C seviyesindedir.

5.3.1.2.3 Katı Atıklar

Pirojenik silikanın münferit üretim proseslerine bağlı olarak, aşağıda Tablo 5.8’de belirtildiği üzere yalnızca çok küçük miktarlarda katı atık üretilmektedir. Ürünün kendisi tehlikeli madde olarak sınıflandırılmamaktadır.

Atık sınıflandırması	Miktar
Tehlikeli atık*	<2 kg/t
Tehlikesiz atık	<10 kg/t
* EWC sınıflandırmasına göre, örneğin, yağ, artık hammaddeleri içermektedir.	

Tablo 5.8 Atık sınıflandırması - sentetik amorf pirojenik silika [49, CEFIC-ASASP, 2002]

5.3.1.3 Çevre boyutları

5.3.1.3.1 Atık ve enerji geri kazanımı

Hidroklorik asit, su ve enerji geri dönüşümü, pirojenik silika üretim tesisinin, prosesin çevresel etkisinin ve üretim maliyetlerinin azaltılması için mevcut olan entegre bileşenleridir. Ayrıca, uygulanabilir olduğu durumlarda, imalat prosesinde ambalaj malzemesi (paletler, büyük torbalar) geri dönüşümü gerçekleştirilmektedir. Tablo 5.9’da belirtildiği üzere, enerji geri kazanımı, tesislerin konfigürasyonu, üretim programı, ürünlerin üretilmesi için gereken hammadde tipleri ve bunların tesisler için bulunabilirliği, enerji satışı/kullanımı için yerel pazar ayrıca, yerel çevre ve topografya dahil yerel koşullara bağlıdır.

Her durumda, genel ekonomik boyutların uygulanabilirliği dikkate alınmak zorundadır.

Geri dönüşüm	Miktar
Ambalaj geri kazanımı	<10 kg/t
Enerji geri kazanımı	6 GJ/t’ye kadar

Tablo 5.9 Ambalaj ve enerji geri kazanımı - sentetik amorf pirojenik silika [49, CEFIC-ASASP, 2002]

5.3.2 Sentetik amorf çöktürülmüş silika ve silika jel

5.3.2.1 Hammadde ve enerji tüketimi

Aşağıdaki bölümlerde, çöktürülmüş silika ve silika jel ile ilgili temel girdi/çıktı parametrelerine ilişkin ortalama değerler ile aralık değerlerini gösteren veriler sunulmaktadır.

Hammadde, su ve enerji geri dönüşümü, silika üretim prosesinin entegre bir bölümünü oluşturmaktadır ve yalnızca çevresel etkinin azaltılması için değil aynı zamanda, üretim maliyetlerinin azaltılması için gerçekleştirilmektedir.

5.3.2.1.1 Hammadde ve su girdileri

Aşağıda Tablo 5.10’da belirtildiği üzere, çöktürülmüş silika ve silika jel üretiminde, su (yıkama prosesi için) ile birlikte iki ana hammadde kullanılmaktadır.

Hammadde	Silika tonu başına talep
Sülfürik asit (%96)	0,66 t
Su camı (%27 SiO ₂)	3,90 t
Su	~ 40 m ³

Tablo 5.10 Hammadde talebi - sentetik amorf çöktürülmüş silika ve silika jel [49, CEFIC-ASASP, 2002]

5.3.2.1.2 Enerji tüketimi

Başlıca enerji talebi, silika üretiminin kurutma adımına ilişkindir. Kullanılan teknolojiye (doğrudan doğal gazlı kurutucular, sıcak hava kullanan dolaylı kurutucular) bağlı olarak, gereken enerji, yakma prosesleri veya yüksek basınçlı buhar kullanılan ısı değişim prosesleriyle elde edilmektedir. Silika üretiminde kullanılan enerji, Tablo 5.11’de özetlenmektedir.

Enerji tüketimi	GJ/t / silika
Tipik değer	15-24

Tablo 5.11 Enerji tüketimi - sentetik amorf çöktürülmüş silika ve silika jel [49, CEFIC-ASASP, 2002]

5.3.2.1.3 Katı atıklar

Tablo 5.12’de belirtildiği üzere, çöktürülmüş silika ve silika jel için kullanılan üretim proseslerinden dolayı, yalnızca küçük miktarlarda katı atık üretilmektedir. Tehlikeli atık üretimi (genellikle yağlama yağı, tank temizliği, vb.), amorf silika üretimi ve bağlantılı prosesleri için ilgili olarak değerlendirilmemektedir (üretilen silika tonu başına %0,2’nin altında). Üretim prosesinde uygulanabilir olduğu durumlarda atık geri dönüşümü de gerçekleştirilmektedir.

Atık sınıflandırması	Miktar (kg/t silika)
Düzenli depolamaya giden tehlikesiz atık	
Ortalama	29
En yüksek	99*
Yakma için (ortalama)	0,5**
* Malzeme dökülmeleri, ambalajlama atığı ve saha atıksu arıtma tesisleri yağ çamurunu içermektedir.	
** Ambalajlama malzemeleri	

Tablo 5.12 Atık üretimi - sentetik amorf çöktürülmüş silika ve silika jel [49, CEFIC-ASASP, 2002]

5.3.2.1.4 Suya verilen emisyonlar

Daha önce belirtildiği üzere, üretilen silikanın, çözünür tuzları (örneğin, Na₂SO₄) gidermek için yıkanması gerekmektedir. Bu proseste oluşan atıksu normalde, atıksu arıtma tesislerinden geçtikten sonra doğal akarsulara (nehirler, deniz) deşarj edilmektedir. Üretilen atıksu aşağıda Tablo 5.13’te verilmektedir.

Atıksu üretimi	Silika tonu başına m ³
Ortalama	35
En yüksek	46
En düşük	21

Tablo 5.13 Atıksu üretimi - sentetik amorf çöktürülmüş silika ve silika jel [49, CEFIC-ASASP, 2002]

5.3.2.2 Emisyon seviyeleri

Çöktürülmüş silika ve silika jel üretiminden başlıca iki emisyon kaynaklanmaktadır.

5.3.2.2.1 Havaya verilen emisyonlar

Toz emisyonları çoğunlukla kurutma prosesi sırasında oluşmaktadır. Kurutma bölümü çıkışındaki gazların emisyon miktarı ile tahliye edilen partiküllerin miktarı, kullanılan kurutma teknolojisine (doğrudan/dolaylı) bağlıdır ve Tablo 5.14 ve Tablo 5.15'te belirtilmektedir.

Toz emisyonları	Miktar (kg/t silika)
Ortalama partikül emisyonları	1,3
Yüksek miktarlarda hava, silika jel yaşladırmasıyla birlikte yavaş dolaylı kurutma prosesi	3,3
Çöktürülmüş silika için hızlı kurutma prosesi, örneğin, püskürtmeli kurutucular veya ani kurutucular	0,7
Notlar: 1) Aşağıda Tablo 5.15'te olduğu gibi tipik emisyon miktarları dikkate alındığında, ortaya çıkan toz derişimleri şöyledir: silika jelde ~37 mg/m ³ çıkış havası, çöktürülmüş silikada ~28 mg/m ³ çıkış havası. 2) TA Luft 2002'ye göre, partikül derişimleri çok daha düşüktür, bir başka ifadeyle <20 mg/Nm ³ . 3) Bir Hollanda tesisinin, <10 mg/Nm ³ partiküller için emisyon standartları bulunmaktadır ancak bunlar, toz için <5mg/Nm ³ olan yeni NeR standardına uygun olmak durumundadır. 4) Ayrıca bakınız 8.2.3 no'lu madde ve Kimya Sektöründeki Ortak Atıksu ve Atık Gaz İşlem/Yönetim Sistemleri (CWW) MET-REF).	

Tablo 5.14 Toz emisyonları - sentetik amorf çöktürülmüş silika ve silika jel [49, CEFIC-ASASP, 2002]

Kurutma prosenin kendisinin, istenen ürün özellikleri üzerinde güçlü bir etkisinin bulunduğu ve ürün kalitesini etkilemeden değiştirilemeyeceği unutulmamalıdır.

Proses bilgileri	Miktar (m ³ /t silika)
Silika jel (yavaş dolaylı kurutma)	~ 90000
Çöktürülmüş silika (hızlı kurutma prosesi)	~ 25000

Tablo 5.15 Tipik emisyon miktarları - sentetik amorf çöktürülmüş silika ve silika jel [49, CEFIC-ASASP, 2002]

Doğal gazlı doğrudan kurutma proseslerinde, ek olarak CO ve NO_x emisyonu gerçekleşmektedir. Diğer yanabilen maddeler (yağ veya kömür) kullanılsa, SO₂ de üretilirdi.

Sentetik amorf çöktürülmüş silika ve silika jel üretim prosesiyle doğrudan ilgili yakma üniteleri emisyonları aşağıda Tablo 5.16'da verilmektedir.

Emisyonlar		Miktar (kg/t silika)
CO	Ortalama	0,825
	En yüksek	1,5
NO _x	Ortalama	0,723
	En yüksek	2,375

Tablo 5.16 Çöktürülmüş silika ve silika jel üretimi yakma üniteleri emisyonları [49, CEFIC-ASASP, 2002]

Tüm çöktürülmüş silika tesislerinin CO emisyonlarını (Finlandiya'da olduğu gibi) bildirmediği unutulmamalıdır [85, EIPPCB, 2004-2005].

5.3.2.2 Suya verilen emisyonlar

Sodyum silikat/sülfürik prosesinde, ana emisyonları prosesin yan ürünleri, normalde partiküller gibi küçük miktarlarda diğer malzemelerle birlikte sulu Na_2SO_4 , KOİ ile nitelendirilen kirleticiler ve bazı durumlarda klorürle oluşturmaktadır. Doğal akarsulara deşarj edilen atıksuyun sıcaklıkları, 30 - 40 °C arasındadır. Deşarj edilen atıksular genelde 5.5 - 9.0 arasında olup, çoğu durumda bir pH işlemi gereklidir.

Ortalama KOİ parametresi, 1,2 kg/t silika olup, hammaddelerdeki organik katışkıllardan veya yıkama prosesi sırasında metal iyonların giderimine yönelik katkı maddelerinden kaynaklanmaktadır.

Doğal akarsulara partikül deşarjı ortalama 6,6 kg/t silikadır ancak, Finlandiya tesisi (çok daha iyi sedimentasyon özelliklerine sahip daha aşındırıcı silikalar üretmekte, bu nedenle, normal bir tesise göre daha düşük değerler elde edebilmektedir) tarafından belirtildiği üzere, 35 m³/t silika ve katı giderimi sonrası 50 mg/l katı içeriği bulunan ortalama atıksu miktarı ile birlikte, partikül deşarjı, 1,75 kg/t silika olabilmektedir [85, EIPPCB, 2004-2005].

Normalde atıksudaki sodyum sülfat içeriği olarak sülfat, silika sentezi sırasında yan ürün olarak üretildiğinden 588 kg/t silika'ya kadar çıkabilmektedir [49, CEFIC-ASASP, 2002]. Bu kirleticinin giderimi normalde ekonomik olarak uygulanabilir değildir (bakınız 5.4.2.1 no'lu madde).

5.3.2.3 Çevre boyutları

Ürün geri dönüşümü

Silika ürünleri, birçok ürün ve preparat tipi için içerik olarak kullanılmaktadır (bakınız 5.1.3 no'lu madde - örneğin araç lastikleri, kauçuk, boya, kağıt, diş macunu, vb.). Bu nedenle, doğrudan geri dönüşüm için silika geri kazanımı genelde uygulanabilir bir seçenek olmamaktadır. Spekt dışı malzeme sınırlı ölçüde prosese geri verilebilse de atıksudan ayrılan katıların geri dönüşümü çok daha zordur zira malzeme, farklı ürünlerin bir kombinasyonudur ve katışkıllar içermektedir.

Kazara kirlenme

Kimyasallar taşınırken daima kazara kirlenme riski bulunmaktadır. Bununla beraber, çöktürülmüş silika ve silika jel ürünleri, çok düşük risklidir ve insanlar ve çevre için tehlikesiz olarak sınıflandırılmaktadır. Esasında silika, toprak ve çevrede yaygın olarak bulunan bir madde olan %100 SiO_2 'den oluşmaktadır. Son ürünlerle herhangi bir kaygı söz konusu olmasa da hammaddeler, sülfürik asit ve su camının taşıma işlemleriyle ilişkili riskler bulunmaktadır. Ancak, bu riskler, iyi bilinmektedir ve tüm şirketler, bu malzemelerin taşınmasında koruma sağlayacak uygun önlemleri almaktadır.

5.4 Mevcut en iyi tekniklerin (MET) belirlenmesinde dikkate alınacak teknikler

Bu bölümde, doküman kapsamında bulunan sanayilerde yüksek bir çevre koruma düzeyi sağlanması için genelde potansiyel taşıdığı kabul edilen teknikler ortaya konulmaktadır. Yönetim sistemleri, prosese entegre teknikler ve boru sonu önlemleri verilmektedir ve en iyi sonuç arayışında bu üçü arasında belli ölçüde örtüşmeler bulunmaktadır.

Önleme, kontrol, en aza indirme ve geri dönüşüm prosedürlerinin yanı sıra malzemelerin yeniden kullanımı ve enerji değerlendirilmektedir.

Teknikler, IPPC hedeflerini yakalamak için tek tek veya kombinasyonlar şeklinde sunulabilmektedir. Direktif'in Ek IV'ünde, MET belirlenirken dikkate alınacak çok sayıda genel mülahaza sayılmaktadır ve bu bölümde verilen tekniklerde, bu mülahazaların biri veya daha fazlası ele alınacaktır. Mümkün olduğunca, her bir tekniğin ana hatlarının verilmesi, tekniklerin karşılaştırmasının sağlanması için standart bir yapı ve Direktif'te verilen MET tanımına göre nesnel bir değerlendirme kullanılmaktadır.

Bu bölümün içeriği, tekniklerin kapsayıcı bir listesini oluşturmamaktadır ve MET çerçevesinde eşit derecede mevcut olabilecek veya geliştirilebilecek başka teknikler bulunabilmektedir.

Genellikle, Tablo 5.17'de belirtildiği üzere her bir tekniğin ana hatlarını vermek için standart bir yapı kullanılmaktadır.

Dikkate alınan bilgi türü	Dahil edilen bilgi türü
Tanım	Tekniğin teknik tanımı
Elde edilen çevresel yararlar	Elde edilen emisyon değerleri ve verimlilik performansı dahil teknik (proses veya azaltım) ile ele alınacak ana çevresel etki(ler). Tekniğin diğer tekniklere göre çevresel yararları
Çapraz ortam etkileri	Tekniğin uygulanmasının yol açtığı herhangi bir yan etki ve dezavantaj. Tekniğin diğer tekniklere göre çevresel sorunları ile ilgili bilgiler
İşletim verileri	Emisyonlar/atıklar ve tüketim (hammadde, su ve enerji) ile ilgili performans verileri Güvenlik boyutları, tekniğin işletimsel kısıtları, çıktı kalitesi, vb. dahil tekniğin işletilmesi, bakımı ve kontrolü ile ilgili diğer yararlı bilgiler
Uygulanabilirlik	Tekniğin uygulanması ve iyileştirilmesindeki faktörlerin (örneğin, alan kullanılabilirliği, prosese özgü olma durumu) dikkate alınması
Ekonomik etkenler	Maliyet (yatırım ve işletme) ve herhangi bir olası tasarruf (örneğin, azaltılmış hammadde tüketimi, atık ücretleri) ayrıca, tekniğin kapasitesiyle ilgili bilgiler
Uygulamanın arkasındaki itici güç	Tekniğin uygulanma nedenleri (örneğin, diğer mevzuat, üretim kalitesi iyileştirmesi)
Örnek tesisler	Tekniğin kullanıldığının bildirildiği tesis referansı
Referans literatür	Teknikle ilgili daha ayrıntılı bilgi ile ilgili literatür

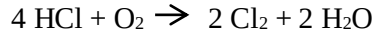
Tablo 5.17 Bu bölümde tanımlanan her bir teknikle ilgili bilgi dağılımı

Bu bölümde aynı zamanda, işletmecilerin tasarım, yapım, bakım, işletim ve devre dışı bırakma konularını sistematik olarak ortaya konulabilir bir şekilde ele almak için kullanabilecekleri IPPC tesisleri aracı olan Çevre Yönetim Sistemi (ÇYS) ile ilgili temel bilgilerin sunulduğu 8.9 no'lu maddeye atıf yapılmaktadır.

Genel olarak kimya sanayisi için geçerli olan, Kimya Sektöründeki Ortak Atıksu ve Atık Gaz İşlem/Yönetim Sistemleri MET-REF'te tanımlanan teknikler bu bölümde verilmemektedir (bakınız CWW MET-REF).

5.4.1 Sentetik amorf pirojenik silika

Pirojenik silika imalatında hammadde olarak hidrojen, hava ve çeşitli klorlanmış silan harmanları kullanılmaktadır (bakınız 5.2.1 no'lu madde). Hızlı soğumadan sonra, termodinamik denge, hidrojen klorür (HCl) oluşumunu desteklemektedir. Bununla beraber, fazla oksijen varlığı ve kinetik sınırlamalardan dolayı, toplam klor atomlarının %6 - 10'u, atık gazda klor (Cl₂) olarak bulunmaktadır. Klor / hidrojen klorür oranını kontrol eden Deacon reaksiyonu aşağıda gösterilmektedir:



Gelişen toplam HCl kütlesi, reaksiyona sokulan hammadde oranına bağlıdır ancak, daima önemlidir zira üretilen pirojenik silikanın yaklaşık iki katıdır. Bu, prosesin ekonomik ve çevresel olarak kabul edilebilir olması için geri kazanılmak durumundadır. Silika üretim gereksinimleri ve kullanılan hammadde harmanına bağlı olarak, reaksiyondan hemen sonra, proses atık gazı %10 - 20 arasında hidrojen klorür ve %1 - 3 arasında klor içermektedir [49, CEFIC-ASASP, 2002]. Çözünür durumdaki HCl, yaş absorpsiyon prosesi ile silikadan ayrıldıktan sonra proses atık gazından geri kazanılmaktadır. Bu, birincil HCl absorpsiyon prosesi, pirojenik silika imalatının dahili bir adımı (prosesle entegre önlem) olarak kabul edilmektedir ancak, silika üretiminin çevre üzerindeki etkisinin azaltılması konusunda bir etkisi bulunduğundan, 5.4.1.4 no'lu maddede ele alınmaktadır. Klor suda çok az çözünmektedir ve absorpsiyon prosesinden geçmektedir. Klor, doğrudan geri kazanım için çok düşük miktar ve derişimlerde bulunmaktadır ancak, çevre üzerindeki muhtemel olumsuz etkilerinden dolayı, klor derişimi, atmosfere verilmeden önce proses atık gazında maksimum yaklaşık 10 mg/m³e indirilmektedir. Kesin pirojenik silika tesisi tasarımına bağlı olarak, klor emisyon seviyelerinin azaltılmasına yönelik birçok uygulanabilir teknik bulunmaktadır. Yaygın olarak kabul edilen teknikler aşağıda sıralanmaktadır:

Klor emisyon seviyelerinin azaltılmasına yönelik proses entegre önlemler

- Hidrojen enjeksiyonu
- Metan ve hidrojen enjeksiyonu
- Yakma

Klor giderimi, birincil HCl absorpsiyonundan önce veya sonra gerçekleşebilmektedir. Hidrojen ve metan/hidrojen enjeksiyonu önlemleri, birincil HCl absorpsiyonundan önce gerçekleşmekte ve sırasıyla 5.4.1.1 ve 5.4.1.2 no'lu maddede açıklanmaktadır. Yakma, birincil HCl absorpsiyonundan sonra kullanılmakta ve yakma sırasında oluşan HCl'yi geri kazanmak için ikincil absorpsiyon prosesi gerektirmektedir. Bu önlem, 5.4.1.3 no'lu maddede açıklanmaktadır. Tablo 5.18'de, prosesle entegre klor indirgeme seçenekleri karşılaştırılmaktadır.

	H ₂ enjeksiyonu	CH ₄ /H ₂ enjeksiyonu	Yakma
Artık klor (mg/m ³)	300	300-1200	40
Artık klorometanlar (mg/m ³)	0	25-50	0
Artık CO (mg/m ³)	0	<3500	0
Artık CO ₂ (mg/m ³) (*)	0	3000-11000	5000-14000
Hidrojen tüketimi (kg/t silika)	10	0-6	0
Metan tüketimi (kg/t silika)	0	15-40	300
Azot tüketimi (kg/t silika)	50	0	0
Sermaye maliyeti	Düşük	Düşük	Yüksek
(*) Değerlere, hammadde CO ₂ katkısı dahil değildir.			

Tablo 5.18 Prosesle entegre klor indirgeme seçenekleri karşılaştırması [49, CEFIC-ASASP, 2002]

Cl₂ emisyonu seviyelerinin azaltılmasına yönelik proses entegre önlemlerden biri (veya daha fazlası) kullanıldıktan sonra, tüm üreticiler, klor derişimlerini azaltmak için boru sonu kostik soda yıkayıcı kullanmaktadır.

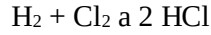
Boru sonu önlemleri

Atık gaz yıkama ve sodyum hipoklorit işlemi kullanılmaktadır – bakınız 5.4.1.5 no'lu madde.

5.4.1.1 Hidrojen enjeksiyonu yoluyla klor indirgeme

Tanım

Hidrojen enjeksiyonu, atık gazdaki klorun hidrojen klorüre dönüştürülmesi için kullanılmaktadır ve yaklaşık %99 dönüştürüm verimliliğine sahiptir. Ayrıca, HCl'ye dönüştürümün soğutma bölümünde silika reaksiyonundan hemen sonra gerçekleşmesi, yalnızca tek bir hidrojen klorür absorpsiyon adımının gerekli olması ve dolayısıyla HCl geri kazanımının kolaylaştırılması bakımlarından bir avantaj sunmaktadır. Hidrojen - klor reaksiyonu aşağıda gösterilmektedir:



Reaksiyon 550 – 650 °C'de gerçekleşerek, atık gazda yaklaşık 300 mg/m³ nihai klor derişimi vermektedir. Dolayısıyla, hidrojen enjeksiyonu kullanılarak, nihai klor derişimi, atık gaz atmosfere verilmeden önce ileri boru sonu işlemi yapılmasını gerektirecek kadar yüksek olmaya devam etmektedir (bakınız 5.4.1.5 no'lu madde).

Reaksiyon, çok hızlı bir şekilde gerçekleşerek, yüksek bir dönüştürüm verimliliği elde etmek için son derece hızlı ve tam karıştırma gerektirmektedir. Niteliği itibariyle çok düşük momentumlu olabilen hidrojen molekülünün çok düşük molekül kütlesinden dolayı, bunun tek başına hidrojenle elde edilmesi güç olabilmektedir. Bu, çok daha ağır bir molekül olan azot, hidrojenle karıştırılarak aşılmaktadır. Bu gaz karışımı, proses gaz akımında çok daha eksiksiz karışım elde edilmesini sağlamaktadır.

Elde edilen çevresel yararlar

Klor emisyonlarının azaltılması (atık gazın klor içeriğinin, tek bir absorpsiyon adımında çıkarılması çok daha kolay HCl'ye dönüştürümü yoluyla indirgenmesi).

Çapraz ortam etkileri

Bu teknikte kullanılan hidrojen ve azot üretimi için ilave enerji gereklidir.

İşletim verileri

Hidrojen enjeksiyonu tekniğiyle, pirojenik silika imalatı proses atık gazı klor seviyeleri yaklaşık %1 – 3 oranında 300 mg/m³'e indirilebilmektedir. Ayrıca yukarıda Tablo 5.18'de verilen verilere bakınız.

Uygulanabilirlik

Sentetik amorf pirojenik silika üreten tüm tesisler için uygulanabilir.

Ekonomik etkenler

Yukarıda Tablo 5.18'de verilenlerin dışında herhangi bir ayrıntılı veri sunulmamıştır.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Çevrenin korunması (atık gaz Cl₂ içeriğinin büyük oranda azaltılması).

Örnek tesisler

Veri sunulmamıştır. Bu teknik, Tablo 5.4'te listelenen pirojenik silika tesislerinin bazılarında kullanılmaktadır.

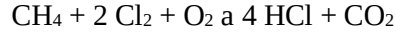
Referans literatür

[49, CEFIC-ASASP, 2002].

5.4.1.2 Metan ve hidrojen enjeksiyonu yoluyla klor indirgeme

Tanım

Reaksiyondan hemen sonra hidrojen klorür oluşturmak amacıyla metanın (doğal gaz) klorla reaksiyona sokulmasının avantajı, yalnızca tek hidrojen klorür absorpsiyon adımına ihtiyaç olması ve HCl geri kazanımının kolaylaşmasıdır. Reaksiyon aşağıda gösterilmektedir:



Yukarıdaki denklemde görülebileceği üzere, reaksiyonun gerçekleşmesi için atık gaz akımında önemli miktarda oksijen bulunması gerekmektedir. Reaksiyonun 650 - 750 °C arasında gerçekleşmesi gereklidir ancak, düşük sıcaklıklarda birçok klorometan türü (klorometan – CH₃Cl, metilen klorür – CH₂Cl₂, kloroform– CHCl₃, karbon tetraklorür – CCl₄) oluştuğundan, 700 – 750 °C daha uygun bir sıcaklık aralığı olmaktadır.

Bu yöntem kullanılarak, klorun yaklaşık %98 - 99'u hidrojen klorüre dönüştürülmektedir. Daha yüksek dönüştürüm mümkündür ancak bu, daha fazla klorometan oluşumu anlamına gelmektedir. İşletim sıcaklığının uygun aralıkta dikkatli kontrolü, toplam klorometan üretimini yaklaşık 100 mg/m³ olarak sınırlandırabilmektedir. Klorun hidrojen klorüre dönüştürümü sırasında oluşan klorometanların kendisi, atık gazın ayrıca ardıl soğutması gerçekleştiğinden, hidrojen arıtma akımı enjeksiyonuyla hidrojen klorüre dönüştürülmektedir. Bu, atık gazdaki klorometan seviyesini, 50 mg/m³'ün altına indirmektedir.

İşletme koşulları için uygun noktaların otomatik olarak taranması ve seçimiyle birlikte, birden çok metan ve hidrojen enjeksiyon noktasının tesisi ve doğru işletimi, yeni bir kontrol teknolojisi olarak durmaktadır. Bu, daha düşük klor seviyeleri elde edilirken, çok düşük klorometan seviyeleri üretilmesini sağlayabilmektedir. Bu reaksiyonun teorisi, çok düşük karbonmonoksit (CO) seviyeleri oluşumunu öngörmektedir. Bununla beraber, uygulamada, hidrojen köklerinin eksikliği, hidrojen köklerinin CO ile reaksiyonu yoluyla HCO köklerinin oluşumunu engellemekte, bu nedenle, yükseltgenmenin tamamlanarak karbon dioksit (CO₂) oluşturması engellenebilmektedir. Bu reaksiyon koşulları yüksek CO içeriklerine yol açabilmektedir ancak, sıcaklık ve enjeksiyon debilerinin dikkatli kontrolü ile, CO üretimi yaklaşık 2000 – 3500 mg/m³ aralığında kontrol edilebilmektedir.

Özetle, metan ve hidrojen enjeksiyonu tekniğiyle, pirojenik silika imalatı proses atık gazı klor seviyeleri yaklaşık %1 - 3 oranında 300– 1200 mg/ m³ arasına indirilebilmektedir.

Bu azaltım yöntemiyle, atık gazda bulunan klor, hidrojen klorüre dönüştürülüp, geri kazanılması ve yeniden kullanılması sağlanarak büyük ölçüde indirgenmektedir. Bununla beraber, artık klor miktarı, atık gazın atmosfere deşarj için kabul edilebilir olması için ileri boru sonu işlemini gerektirmeye yetecek kadar yüksek olmaya devam etmektedir.

Elde edilen çevresel yararlar

Klor emisyonlarının azaltılması (atık gazın klor içeriğinin, tek bir absorpsiyon adımında çıkarılması çok daha kolay HCl'ye dönüştürümü yoluyla indirgenmesi).

Çapraz ortam etkileri

Bu teknikte kullanılan metan ve hidrojen üretimi için ilave enerji gereklidir. Ayrıca, bu tekniğin uygulanması, klorometan emisyonunu artıracaktır.

İşletim verileri

Bu teknik kullanılarak, klorun yaklaşık %98 - 99'u hidrojen klorüre dönüştürülmektedir. Bu, işleme tabi tutulduktan sonra atık gazda 300 - 1200 mg/m³ arasında bir klor derişimiyle sonuçlanmaktadır. Ayrıca yukarıda Tablo 5.18'de verilen verilere bakınız.

Uygulanabilirlik

Bu teknik, reaksiyonun gerçekleşmesi için oksijen gerektirmektedir. Bu nedenle, proses atık gazı silika reaksiyonundan sonra yaklaşık %10 - 12 oksijen içerdiğinden tek geçişli ana reaksiyon söndürme sistemi içeren prosesler için uygundur.

Ekonomik etkenler

Yukarıda Tablo 5.18’de verilenlerin dışında herhangi bir ayrıntılı veri sunulmamıştır.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Çevrenin korunması (atık gaz Cl_2 içeriğinin büyük oranda azaltılması).

Örnek tesisler

Veri sunulmamıştır. Bu teknik, Tablo 5.4’te listelenen pirojenik silika tesislerinin bazılarında kullanılmaktadır.

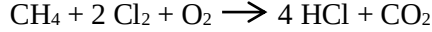
Referans literatür

[49, CEFIC-ASASP, 2002].

5.4.1.3 Yakma yoluyla klor indirgeme

Tanım

Termal yakma yoluyla proses atık gazı klor indirgemesi, HCl kütlesi geri kazanımı gerçekleştikten sonra gerçekleşmektedir (bakınız aşağıda 5.4.1.4 no’lu madde). %3’e kadar klor içerebilen atık gaz, bir fırında 900 – 1300 °C arası sıcaklıkta metan ile ısıtılmaktadır; silika sanayisi tipik proses atık gazı için uygun sıcaklık 1000 °C’dir. Reaksiyon mekanizması, metan enjeksiyonuyla aynıdır ancak proses, yaklaşık 40 mg/m^3 klor ve çok düşük seviyelerde klorometan ve karbonmonoksit seviyeleri içeren artık atık gaz akımıyla daha etkin olmaktadır. Bunun nedeni, prosesin, yüksek sıcaklıkta oksijen fazlasıyla gerçekleşerek, HCl üreten klor ile öncelikli reaksiyonun gerçekleşmesini sağlamasıdır:



Bir yakma tesisi tasarlanıp kurulurken, tam reaksiyon için yeterli kalış süresinin bulunması önemlidir. Ayrıca, yanma odasının, yaklaşık 10 ton/ton silika olan maksimum atık gaz ürün geçişini sevk edebilecek şekilde boyutlandırılması gerekmektedir. Genelde, bu tip ekipman, reaksiyonun gerçekleşmesi için gereken teorik sürenin en az beş katı olan yaklaşık 0,5 saniyelik kalış süresiyle tasarlanmaktadır. Bu kalış süresiyle, 850 °C’ye kadar inen etkin işletim sıcaklığı kullanılabilirken, tam klor dönüştürümü elde edilmeye devam edilmektedir. Kalış süresi uzadıkça, sıcaklık azalarak, işletim maliyetlerini düşürebilmekte ve fırın refrakter kaplamasının ömrünü uzatabilmektedir. Bununla beraber bu, yakma tesisinin artan boyutundan dolayı daha yüksek sermaye maliyeti karşısında dengelenmek zorundadır. Yakma sonrasında, atık gaz akımı, yakma tesisinde üretilen hidrojen klorürün geri kazanımı için ikinci bir absorpsiyon adımından geçmektedir. Bu proses, ilk iki yöntemden (bakınız 5.4.1.1 ve 5.4.1.2 no’lu madde) daha etkin olsa da atmosfere verilmeden önce atık gaz nihai klor derişiminin 10 mg/m^3 ’e indirilmesi için atık gazın artışlem yıkama işlemine tabi tutulması ihtiyacı sürmektedir.

Elde edilen çevresel yararlar

HCl ’ye dönüştürümü yoluyla atık gaz toksik klor içeriğinin büyük ölçüde azaltılması. HCl , son yıkama adımında kolay bir şekilde çıkarılmakta ve geri kazanılmaktadır.

Çapraz ortam etkileri

Prosesin bir dezavantajı, atık gazı akımının tamamının, ilk absorpsiyon prosesinde ortam sıcaklığına yakın seviyelere soğutulduktan sonra yanma sıcaklığına yeniden ısıtılmasındaki yetersizliktir. Bu, doğal gaz talebini, silika tonu başına 300 kg’ye çıkarmaktadır.

Bununla beraber, enerjinin bir bölümü genellikle, sıcak atık gazdan, silika hammaddesinin buharlaştırılması veya susuz hidroklorik asit üretilmesinde kullanılabilecek buhar üretmek üzere bir kazan devreye sokularak geri kazanılmaktadır.

İşletim verileri

Yakma tekniğiyle, pirojenik silika imalatı proses atık gazı klor seviyeleri yaklaşık %1 – 3 oranında 40 mg/m³'e indirilebilmektedir. Ayrıca yukarıda Tablo 5.18'de verilen verilere bakınız.

Uygulanabilirlik

Yakma, pirojenik silika tesislerinde yalnızca birincil HCl absorpsiyonu adımıyla sonra kullanılmakta, bu nedenle, yakma sırasında oluşan HCl'yi geri kazanmak için ikincil absorpsiyon adımına ihtiyaç duymaktadır.

Ekonomik etkenler

Bu klor indirgeme yöntemine ilişkin sermaye gereksinimleri, özel yapı malzemelerinin sert ortama dayanıklı olması ayrıca, ikinci bir hidrojen klorür absorpsiyon adımı gerekmesinden dolayı son derece yüksek olmaktadır. Genelde, bu teknolojinin kullanıldığı bir pirojenik silika tesisine ilişkin toplam sermaye gereksinimi, alternatif klor indirgeme teknolojilerinin kullanıldığı bir tesise göre yaklaşık % 6 - 10 oranında daha yüksektir. Yakma yoluyla daha yüksek klor giderim verimliliğinin bir avantajı ise, son yıkama işlemiyle ilgili işletme maliyetlerinin, ilk iki yöntemden yaklaşık 10 kat az olmasıdır.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Çevrenin korunması (atık gaz Cl₂ içeriğinin azaltılması).

Örnek tesisler

Veri sunulmamıştır. Bu teknik, Tablo 5.4'te listelenen pirojenik silika tesislerinin bazılarında kullanılmaktadır.

Referans literatür

[49, CEFIC-ASASP, 2002].

5.4.1.4 Atık gazdan hidrojen klorür giderimi

Tanım

5.4.1 no'lu maddede belirtildiği üzere, proses atık gazı, tesisin işletim koşullarına bağlı olarak %10 - 20 hidrojen klorür içermektedir. Bu, hammadde tipi, hammadde harmanı, sınıf karışımı, toplam üretim gereksinimi, su ilavesi, klor azaltım verimliliği gibi faktörleri içermektedir. Çevresel ve ticari nedenlerle, mümkün olduğunca fazla hidrojen klorür geri kazanımının gerçekleştirilmesi önemlidir.

Değişken atık gaz koşulları ve miktarlarıyla birlikte, günümüz teknolojisi, atık gazdan hidroklorik asidin sulu absorpsiyonunu uygulamaktadır. Bu prosesin bir avantajı, atık gazın büyük oranda, giderilmesi gereken hidrojen klorür dışında, suda çok az çözünür gazlardan oluşmasıdır. Bu teknoloji ile, %99,5 - 99,9 oranında geri kazanım verimliliği öngörülmektedir.

Teoride, ideal koşullarda, sistemde su birikmesi en aza indirilirken %99,9 geri kazanım elde edilebilmelidir. Bununla beraber, uygulamada, yükleri, hammaddeleri ve üretilen silika sınıfını değiştirme ihtiyacından dolayı tesisler sürekli değişen koşullarda faaliyet göstermektedir. Bu durum, absorpsiyon sisteminde dalgalanmalara yol açmakta ve sonuç olarak, uygulamadaki HCl geri kazanım verimlilikleri yaklaşık %97 olmaktadır.

Sanayide hem ters akışlı hem eş akışlı proses sistemleri kullanılmaktadır. Teoride, akımların daha hızlı dengeye gelmesi gerektiğinden eş akışlı sistemler daha etkindir. Ancak, uygulamada, prosesteki inert gazların miktarından dolayı, bu konfigürasyonlardan hiçbiri tercih edilmemektedir zira absorpsiyon hızını kontrol eden şey, inert gazlardan dağılım hızı olmaktadır. Bundan dolayı, her iki proses sisteminde benzer geri kazanım sağlanmaktadır.

Absorpsiyon ekipmanı, cüruf bağlamaya çok açıktır, dolayısıyla geri kazanım prosesinde ilk adım genellikle, ventüri yıkayıcı veya filtrasyon ile, sulu çözeltide tane boyu aralığı 0,5 - 10 mikron arasında olan herhangi bir taşınan silikanın giderilmesi olmaktadır. Suda hidrojen klorürün absorpsiyonu, geri kazanım verimliliğini yüksek tutmak için sistemden giderilmesi gereken yaklaşık 1900 kJ/kg HCl (1,9 - 3,8 GJ/t silika) ısı ürettiğinden, bu partiküllerin giderilmesi önemlidir. Silikanın önemli miktarlarda taşınması, ısı eşanjörlerinin cüruf bağlamasına yol açacak ve absorpsiyon ekipmanını tıkayacaktır.

İşleme ve taşıma maliyetlerini en aza indirecek şekilde mümkün olduğunca konsantre hidroklorik asit üretmek cazip ve son derece etkin olmaktadır. Uygulamada, ortam sıcaklıklarında kararlı olan en güçlü hidroklorik asit demek olduğundan yaklaşık %32 HCl'dir. Bu kuvvette bir asit elde etmek için, normalde en az iki absorpsiyon aşaması gerekmektedir. Tek geçişli prosesler genellikle su ile başlamaktadır. Sulu hidroklorik asidin prosesten alınarak bir başka işlemde kullanılması veya dış müşterilere satılması durumunda genellikle bu durum söz konusudur. Alternatif olarak, susuz hidroklorik asit üretilecek olması durumunda, yaklaşık %20 oranında geri dönüşümü sağlanan asit kullanılmaktadır. Susuz hidroklorik asit üretimi sırasında asit kuvveti bunun çok altında alınmamaktadır zira asit derişimi, %20 eşkaynar kuvvete ne kadar yaklaşırsa, hidroklorik asidin sıyrılması o kadar zor olmaktadır. Geri kazanım prosesinde serbest bırakılan ısı, kabul edilebilir geri kazanım verimlilikleri elde etmek için giderilmelidir. Bunu gerçekleştirmenin etkin bir yolu, ikinci aşamayı, adyabatik absorpsiyon adımını gerçekleştirmektir. Bu, burada üretilen ısı sistemden, atık gazdan verilen suyu buharlaştırmak için kullanıldığından, toplamda gereken ısı eşanjörü sayısını en aza indirmektedir. Birinci aşama için, püskürtme kuleleri, paket kuleler ve düşen filmli eşanjörler gibi çeşitli absorpsiyon ekipmanı tipleri kullanılabilir.

Genelde, atık gaz, iki aşamalı bir absorpsiyon prosesinden geçtikten sonra, gaz hala 150 mg/m³'e kadar hidroklorik asit içerecektir. Bu artık hidroklorik asit seviyeleri genellikle atık gazın geri kazanımı, atık gazda kabul edilebilir maksimum artık hidroklorik aside bağlı olarak, bir son absorpsiyon kolonu, ventüri yıkayıcı veya jet yıkayıcıdan geçirilerek sağlanmaktadır. Bu geri kazanım prosesi ile üretilen %1 - 2 hidroklorik asit içeren zayıf asit çözeltisi daha sonra, ana absorpsiyon prosesine besleme akımı olarak kullanılmaktadır.

Münferit absorpsiyon adımları tamamlandıktan sonra, hidroklorik asidin neredeyse tamamı, proses atık gazında <10 mg/m³ HCl bırakarak geri kazanılmış olacaktır.

Elde edilen çevresel yararlar

Atmosfere verilen atık gazdan önemli miktarda hidrojen klorür giderilmesi.

Çapraz ortam etkileri

Veri sunulmamıştır.

İşletim verileri

Proses atık gazı, %10 - 20 arasında hidrojen klorür içermektedir. Bu teknik kullanılarak, uygulamada %97 HCl geri kazanım verimliliği elde edilmekte ve – son yıkama adımından sonra – proses atık gazında <10 mg/m³ HCl kalmaktadır.

Uygulanabilirlik

Sentetik amorf pirojenik silika üreten tüm tesisler için uygulanabilir.

Ekonomik etkenler

Ayrıntılı veri sunulmamıştır.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Çevrenin korunması (atık gaz HCl içeriğinin büyük oranda azaltılması). Pazarlanabilir hidroklorik asit üretimi.

Örnek tesisler

Tablo 5.4'te listelenen sentetik amorf pirojenik silika tesisleri.

Referans literatür
[49, CEFIC-ASASP, 2002].

5.4.1.5 Atık gazdan klor yıkanması ve sodyum hipoklorit işlemi

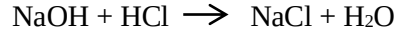
Tanım

Atık gazdan klor yıkanması ve bunu izleyen sodyum hipoklorit işlemi, sentetik amorf pirojenik silika üretiminde uygulanan entegre, iki aşamalı boru sonu tekniğidir. Havaya verilen klor emisyonlarını en aza indirmek için kullanılan teknoloji tipine bağlı olarak, atık gaz genelde, HCl etkin bir şekilde giderildikten sonra, 40 – 1200 mg/m³ arasında bir klor derişimi içerecektir.

Bu derişimin, atık gaz atmosfere verilmeden önce yaklaşık 10 mg/m³'e indirilmesi zorunludur. Bu, atık gaz, paket kulede bir zayıf kostik soda çözeltisi ile temas ettirilmek suretiyle sağlanmaktadır. Klorun giriş derişimine bağlı olarak, kule bir veya iki paket bölümden oluşacaktır. Kuvvet olarak genellikle %2 - 4 olan kostik soda çözeltisinin kule çevresinde yüksek oranlarda geri dönüşümü sağlanmakta ve sürekli taze kostik soda çözeltisi eklenerek 8,0 – 9,0 pH aralığında tutulmaktadır. Klor, aşağıdaki reaksiyonda gösterildiği üzere, hipoklorit ve tuza dönüştürülmektedir:



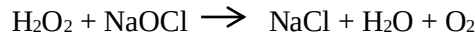
Bu prosesin bir avantajı, geri kazanımı gerçekleştirilmeyen ve yıkayıcıya taşınan herhangi bir hidrojen klorürün de sodyum klorüre dönüştürülmesidir:



Sodyum hipoklorit yalnızca %0,5 - 1 kuvvetinde oluşmaktadır. Ticari olarak kullanılabilmesi için büyük oranda yoğunlaştırılması gerektiğinden bu akımın diğer proseslerde kullanılması uygun değildir. Yıkayıcıdan çıkan, genellikle yaklaşık 500 - 1500 kg/t silika olan bu atık sodyum hipoklorit akımı, bir akarsuya verilmeden önce ileri işlem gerektirmektedir.

Atık akımındaki kloru düzeltmenin temelde iki alternatif yolu bulunmaktadır: birincisi, klorun hidrojen peroksit gibi bir indirgen madde ile reaksiyona sokulması, ikincisi ise, katalitik olarak sodyum hipokloridin sodyum klorüre dönüştürülmesidir.

Sodyum hipoklorit hidrojen peroksitle reaksiyona sokulurken, normalde yaklaşık %2 olan bir zayıf H₂O₂ çözeltisi, yıkayıcı atık akımıyla karışarak, reaksiyonun gerçekleşmesi için zaman tanımak üzere bir tutma tankına girer. Üretilen oksijen, sistemden atmosfere verilir. Reaksiyon aşağıda gösterilmektedir:



Bu, yerel akarsuya verilen nihai atıkta (arıtılan atıksu) sodyum hipokloridi yaklaşık %0,5 - 1 oranında 10 mg/l' nin altına indirecektir.

Alternatif olarak, bir heterojen katalitik dönüştürme prosesi kullanılabilir. Atık akımı, sodyum hipokloridin doğrudan sodyum klorür ve oksijene indirgendiği sabit yataklı katalitik reaktörden geçmektedir. Verimlilik, hidrojen peroksit ile elde edilen verimliliğe benzerdir ancak, sistem yan etki reaksiyonlarına daha az açıktır, bu nedenle daha sağlam olarak kabul edilmektedir. Ayrıca, maksimum katalizör verimliliğini ve yaklaşık üç yıl olan ömrünü korumak için dikkate alınması gereken belli önlemler bulunmaktadır.

Elde edilen çevresel yararlar

Atık akımındaki klorun zayıf tuzlu su formunda düzeltilmesi ile atık gazın toksik klor içeriğinin nihai olarak indirgenmesi.

Çapraz ortam etkileri

Ayrıntılı veri sunulmamıştır ancak, NaOCl'nin NaCl'ye dönüştürüldüğü katalitik prosesin kullanılması durumunda, proses atığına nikel katalizörü deşarjlarını önlemek için uygun önlemlerin alınması gerekmektedir.

İşletim verileri

Paket kulede atık gazın bir zayıf kostik soda çözeltisiyle teması gerçekleştirilerek, atık gaz atmosfere verilmeden önce 40 – 1200 mg/m³'lik bir klor derişimi, yaklaşık 10 mg/m³'e indirilmektedir. Daha sonra, atık akımındaki kloru, ileri seyreltme öncesinde maksimum %2 NaCl zayıf tuzlu çözeltiye dönüştürerek düzeltmek için izleyen iki alternatif sodyum hipoklorit işlemleri teknolojisinden biri kullanılmaktadır.

Uygulanabilirlik

Boru sonu tekniğı, sentetik amorf pirojenik silika üreten tüm tesisler için uygulanabilir.

Ekonomik etkenler

Veri sunulmamıştır.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Çevrenin korunması.

Örnek tesisler

Veri sunulmamıştır. Bu teknik, Tablo 5.4'te listelenen pirojenik silika tesislerinin bazılarında kullanılmaktadır.

Referans literatür

[49, CEFIC-ASASP, 2002].

5.4.2 Sentetik amorf çöktürülmüş silika ve silika jel

Sentetik amorf çöktürülmüş silika ve silika jel üretimi, iki ayrı faza ayrılabilir:

- Yaş kademe prosesi
- Kuru kademe prosesi.

Yaş kademe prosesi

Prosesin yaş kademesinde, bir sulu sodyum silikat çözeltisi, sentetik silika elde etmek üzere sülfürik asitle reaksiyona sokulmaktadır. Proses koşullarına bağlı olarak, ortaya çıkan ürün ya bir çöktürülmüş silika, silika jel ya da bir kombinasyon ürünüdür. Silika jel veya çöktürülmüş silika şlamı daha sonra yıkanarak, yoğunlaştırılmaktadır. Yaş kademe prosesinde sorun oluşturuyor olarak görülen temel bileşik, çöktürme reaksiyonunda oluşan, yıkanan ve atıksuda seyreltilen sodyum sülfattır. Atıksu, temel çevresel etkiyi oluşturmaktadır. Uygulamada, yıkama/filtreleme aşamasında oluşan atıksuyun tamamı, doğal akarsular veya denize tahliye edilmektedir. Ortalama atık miktarları ve özellikleri, 5.2.2.4.1 ve 5.3 no'lu maddede verilmektedir.

Kuru kademe prosesi

Yaş prosten kaynaklanan silika şlamı veya filtre keki, esas olarak bir kuru silika ürünü elde etmek üzere suyun buharlaştırıldığı bir kurutucuya (püskürtmeli, akışkan yataklı, tamburlu, vb.) verilmektedir.

Kuru silika ürünü tonu başına buharlaştırılacak su miktarı şunlara bağlıdır:

- Silika tipi (soğurabilirlik)
- Sıvı/katı ayırma
- Kurutma teknolojisi

Çöktürülmüş silika ve silika jel üretiminin kuru kademe prosesinden kaynaklanan temel çevresel etki, 5.3.1.2.1 no'lu maddede sunulan havaya verilen emisyonlardır. Çöktürülmüş silika ve silika jel üretimiyle ilgili olarak, aşağıda iki teknik tanımlanmakta ve analiz edilmektedir:

- Atıksu sodyum sülfat giderimine yönelik yöntem grubu (yaş kademe prosesi)
- Çöktürülmüş silika ve silika jelin kurutulması (kuru kademe prosesi)

5.4.2.1 Atıksu sodyum sülfat giderimi

Tanım

Çöktürme reaksiyonunda oluşan sodyum sülfat yan ürünü, silikanın kullanıldığı çoğu uygulamada zararlıdır ve sonuç olarak, üretilen silikadan giderilmesi için yıkanmak zorundadır. Örneğin, sodyum sülfat içeriği, gıda sanayisinde silika kullanımı için sınırlayıcı bir faktördür, bu nedenle, Na_2SO_4 yüksek verimlilikle giderilmelidir. Çöktürülmüş silika ve silika jel üretim prosesinde yıkanan sodyum sülfat, geri kazanılacak bir potansiyel yan üründür.

Bununla beraber, silika sanayisinin ileri sürdüğü üzere, çöktürülmüş silika ve silika jel üretimi atıksularındaki sodyum sülfat derişimi genellikle, sodyum sülfatın ekonomik olarak uygulanabilir olacak geri kazanımı için çok düşük olduğu kabul edilmektedir. “Tanım” maddesinin sonraki paragraflarında belirtildiği üzere, çöktürülmüş silika sanayisindeki çoğu geri kazanım veya en aza indirme tekniğinin sorunları bulunmaktadır.

Yüksek enerji tüketiminin gerekli olması ve CO_2 oluşumundan dolayı, atıksuyun püskürtmeli kurutulması yetersizdir. Bu açıdan, kristalleştirme de başarılı olmamaktadır. Ayrıca, silika tesisinin deniz kıyısında yer almaması halinde, sodyum sülfat tuzu, çevresel risklerinden (zira toprak, su ve su organizmaları için tehlikelidir) dolayı özel düzenli depolama alanlarına verilmek durumundadır. Bu tip işlemin işletme maliyetleri, kabaca enerji tüketimi (%40) ile bertaraf maliyetleri (%60) olarak ayrılan yaklaşık 700 avro / ton silika'dır (2002 veri fiyatları). Yan ürün sodyum sülfat için bir pazar bulunması halinde, bertaraf maliyetleri ortadan kaldırılabilecek ve işletme maliyetleri (bu durumda esas olarak enerji tüketimi ile ilgili olacaktır) yaklaşık $0,4 \times 700$ avro / ton silika ~ 280 avro/ton silika'ya indirilebilecektir.

Alçının çöktürülmesi sırasında, atıksuyun sülfat içeriği, alçı üretimiyle (kalsiyum oksit veya kalsiyum hidroksit ilavesiyle) 3000 - 5000 mg/l seviyesine indirilebilecektir. Bununla beraber, bu işlem, maliyet yoğunudur ve üretilen alçı tercihen diğer sanayilerde hammadde olarak bir ürüne ihtiyaç duymaktadır - aksi takdirde, alçının bertarafı sorunlar oluşturabilmektedir. Alçı üretimi yoluyla sülfat giderimine ilişkin işletme maliyetleri yaklaşık 225 avro / ton silika olup, maliyetler yaklaşık olarak enerji tüketimi (%50), kalsiyum oksit temini (%25) ve bertaraf/geri dönüşüm ücretleri (%25) olarak ayrılmaktadır. Yan ürün alçı için bir pazar bulunması halinde, bertaraf maliyetleri ortadan kaldırılabilecek ve işletme maliyetleri ~ %25 oranında azaltılabilecek, bir başka ifadeyle yaklaşık 170 avro/ton silika'ya indirilebilecektir.

Bununla beraber, üretilen alçı miktarlarının, silika üretim miktarını en az 2'lik bir katsayı aşacağı unutulmamalıdır.

Organik çöktürme genellikle etanol içermekte, taşıma, proses ve toksisite sorunlarına yol açmaktadır.

Membranlı diyalizde, membranlar saf sodyum sülfat çözeltileri için yeterlidir ancak, atıksuda koloidal silika varlığında, membranlar tıkanacak ve verimliliğini yitirecektir. Mevcut durumda, piyasada bu sorunu ele alacak herhangi bir teknik çözüm bulunmamaktadır.

İyon değişimi sırasında, atıktaki sülfat derişimi, iyon değişimi reaksiyonuyla etkin bir şekilde oluşturulmuştur. Hem sodyum hem sülfat ortak iyonlar olduğundan, açıkçası ileri değişim reaksiyonlarıyla, sodyum sülfat dışında değerli başka bir ürün elde edilmemektedir.

Elde edilen çevresel yararlar

Yukarıda belirtildiği üzere, çoğu sodyum sülfat geri kazanım veya en aza indirme tekniği sorunlar içermektedir ve bu güçlükler bakımından, seyreltik çözeltilerin, sodyum sülfatın okyanuslarda doğal bileşen olduğu deniz çıkışlarına deşarjı, uygun şekilde diğer parametreler ayarlandıktan sonra bertaraf için en iyi çevresel seçenek olabilmektedir.

Çapraz ortam etkileri

Silika sanayisi sodyum sülfat atıksuyunun, nehir ve denizler gibi doğal sulara deşarjının su ortamı üzerinde hiç etkisinin olmadığı veya az etkisinin olduğunu ileri sürse de her durumda, sodyum sülfatın seyreltik çözeltilerinin deniz çıkışlarına deşarjının ve bunun su ortamı (nehir, nehir ağzı veya deniz) üzerindeki etkisinin değerlendirmesinin yapılmasına ihtiyaç vardır.

İşletim verileri

Üretilen silikanın, çözünür tuzları (çoğunlukla Na_2SO_4) gidermek için yıkanması gerekmektedir. Üretilen atıksu miktarı, silika tonu başına 21 - 46 m³ arasında değişmektedir ve normalde, atıksu arıtma tesislerinden geçtikten sonra doğal akarsulara (nehir, deniz) deşarj edilmektedir.

Atıksudaki sodyum sülfat içeriği, üretilen 588 kg/t silika'ya kadar çıksa da (bakınız 5.3.2.2.2 no'lu madde) bu, atıksulardaki seyreltik Na_2SO_4 derişiminin 13 - 28 g/l arasında değiştiği ancak, yıkama amacıyla daha az su kullanılan silika tesislerinde, atıksulardaki Na_2SO_4 derişiminin 40 g/l'ye kadar çıkabildiği anlamına gelmektedir. Bu durum, ürün kalitesinin etkilenmemesi koşuluyla, sodyum sülfat geri kazanımına ilişkin daha iyi umut vaat etmektedir. Ayrıca yukarıda "Tanım" maddesinde verilen bilgilere bakınız.

Uygulanabilirlik

Sodyum sülfat giderimine ilişkin tanımlanan tekniklerin, mevcut proses koşullarında kullanılamayacağı ancak, ileri geliştirme sonrası, "Tanım" maddesinde verilen yöntemlerden bazılarının, özellikle yan ürün için özel pazar geliştirecek çöktürülmüş silika ve silika jel üreten tesisler için potansiyel olarak kullanılabilir hale geleceği belirtilmektedir.

Ekonomik etkenler

Yukarıda "Tanım" verilenlerin dışında veri sunulmamıştır.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Çevrenin korunması ve yan ürün olarak sodyum sülfatın potansiyel geri kazanımı.

Örnek tesisler

Bu teknikle ilgili olarak herhangi bir örnek tesis belirtilmemiştir.

Referans literatür

[49, CEFIC-ASASP, 2002], [85, EIPPCB, 2004-2005].

5.4.2.2 Çöktürülmüş silika ve silika jelin kurutulması

Tanım

Üretilen silika tipine bağlı olarak, buharlaştırılacak su miktarı, silika ürünü tonu başına 4– 6 tona kadar çıkabilmektedir (bakınız 5.2.2.4.2 no'lu madde).

Silika kurutucusu öncülünde uygulanan sıvı/katı ayırma teknikleri doğrudan, kurutma aşamasındaki enerji tüketimiyle ilgilidir. Filtre tipi ve kurutucu tipi seçimi, bazı kurutucular yalnızca şlam beslemesini alırken, diğer tiplerin filtre kekiyle daha iyi çalışması nedeniyle birbiriyle bağlantılıdır.

Silika şlamı veya filtre keki, esas olarak bir kuru silika ürünü elde etmek üzere suyun buharlaştırıldığı bir kurutucuya (püskürtmeli, akışkan yataklı, tamburlu, vb.) verilmektedir. Modern kurutma ekipmanı, yüksek termal verimlilik seviyesi sunacaktır. Genel anlamda, kurutma adımı, oldukça gelişmiş bir prosestir ve proses ekonomisi etkenleri otomatik olarak, uygun kurutma maliyetleriyle birlikte azaltılmış emisyonları beraberinde getirmektedir. Kurutma prosesinin kendisi, istenen ürün özellikleri üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir ve ürün kalitesini etkilemeden değiştirilememektedir.

Kullanılan teknolojiye (doğrudan doğal gazlı kurutucular, sıcak hava kullanan dolaylı kurutucular) bağlı olarak, gereken enerji, yakma prosesleri veya yüksek basınçlı buhar kullanılan ısı değişim prosesleriyle elde edilmektedir.

Kurutma bölümü çıkışındaki gazların emisyon miktarı ile tahliye edilen partiküllerin miktarı, kullanılan kurutma teknolojisine (doğrudan/dolaylı) bağlıdır. Partiküller için (bakınız aşağıda 5.4.3 no'lu madde), kurutucular daima, genelde torbalı filtre odaları olmak üzere toz toplama ekipmanıyla donatılmaktadır. Torbalı filtre odası filtrelerinde toplanan toz, malzeme kayıplarını en aza indirmek ve prosesin toplam verimliliğini artırmak için geri kazanılabilmektedir. Diğer kontrol teknikleri, bir yıkayıcı ile torbalı filtre odası filtresinin izlediği ventüri yıkayıcılar ve siklonları içermektedir – bakınız 5.2.2.4.2 no'lu madde, CWW MET-REF ve 8. Bölüm.

Elde edilen çevresel yararlar

Sıvı/katı ayırma ve silika kurutma tekniklerinin uygun seçimi ve entegrasyonu, silikanın kurutulması için kullanılan enerjinin önemli ölçüde azaltılmasını, dolayısıyla aksi takdirde silikanın kurutulması için gereken ilave enerji miktarının üretiminden kaynaklanacak CO₂, SO_x ve NO_x emisyonlarının azalmasını sağlamaktadır

Çapraz ortam etkileri

Doğal gazlı doğrudan kurutma proseslerinde, ek olarak CO ve NO_x emisyonu gerçekleşmektedir. Diğer yanabilen maddeler (yağ veya kömür) kullanılsa, SO₂ de üretilirdi.

İşletim verileri

Kurutma prosesi kolay bir şekilde değiştirilememektedir zira ürünün şekli ve performansı üzerinde önemli bir etki doğurmaktadır. Başlıca enerji talebi, enerji tüketimi üretilen silika tonu başına 15 - 24 GJ arasında olmak üzere, silika üretiminin kurutma adımına ilişkindir. Emisyon miktarları ve karbon dioksit seviyeleri güçlü bir şekilde kurutucu tipi ve kurutucu işletiminden etkilenmektedir. Ortalama kurutucu emisyonu miktarları ve özellikleri, 5.3 no'lu maddede verilmektedir.

Uygulanabilirlik

Bu teknik, çöktürülmüş silika ve silika jel üreten tüm tesislere uygulanabilir.

Ekonomik etkenler

Ayrıntılı veri sunulmamıştır.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Silika ürünlerinin kalitesinin iyileştirilmesi. Prosesteki enerji talebinin azalması. Çöktürülmüş silika ve silika jel üretiminin çevre üzerindeki etkisinin (havaya verilen emisyonlar) en aza indirilmesi.

Örnek tesisler

Bu teknik, Tablo 5.4'te listelenen çöktürülmüş silika ve silika jel tesislerinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Referans literatür

[49, CEFIC-ASASP, 2002].

5.4.3 Toz giderim/ayırma önlemleri

Tanım

Toz giderim/ayırma önlemleri, hem projenik silika hem çöktürülmüş silika/ silika jel dahil sentetik amorf silika üretimi ile ilgilidir (ayrıca bakınız 5.4.2.2 no'lu madde). Çevreye verilmeden önce sentetik amorf silika partiküllerini havadan temizlemek için, aşağıdaki teknikler değerlendirilmelidir:

- Elektrostatik çöktürücüler
- Siklonlar
- Bez filtreler

Bu teknikler, Kimya Sektöründeki Ortak Atıksu ve Atık Gaz İşlem/Yönetim Sistemleri (CWW) MET-REF'te ayrıntılı olarak tanımlandığından, bu teknikleri burada tanımlamaya gerek yoktur. Bununla beraber, pirojenik silika tozunun mikronaltı partiküllerle nitelendirildiği ve gaz akımından toplanmasının daha zor olduğu unutulmamalıdır.

Elde edilen çevresel yararlar

Atmosfere verilen proses atık gazlarından önemli miktarda silika tozu giderilmesi.

Çapraz ortam etkileri

Bazı durumlarda, silika sanayisinde toz giderimi için ventüri yıkayıcılar veya yıkayıcılar kullanılmaktadır. Yıkayıcı sistemlerini kullanmanın dezavantajı, kendisinin arıtılması gerekebilen kirli atıksu oluşumudur.

İşletim verileri

Silika sanayisinde siklonlar, genellikle bez filtrelerle birlikte olmak üzere yaygın olarak kullanılmaktadır. Bez filtreler yüksek toplama verimliliğine sahiptir (>%99,5). Etkin bir şekilde işlerken, bir bez filtre sonrasındaki proses gaz akımı, bir m³ çıkış gazında <50 mg silika tozu içerecektir ancak, bir m³ çıkış gazında <5 - 20 mg silika şeklinde daha düşük değerler de bildirilmektedir. Tablo 5.7, Tablo 5.14 ve aşağıdaki notlara bakınız:

- TA Luft 2002'ye göre, partikül derişimleri <20 mg/Nm³'tür.
- Hollanda'daki bir çöktürülmüş silika tesisinin, < 10 mg/Nm³ partiküller için emisyon standartları bulunmaktadır ancak toz için <5mg/Nm³ olan yeni NeR standardına uygun olmak durumundadır.

Uygulanabilirlik

Bez filtrelerle birlikte siklonların kullanıldığı toz giderim/ayırma teknikleri, silika sanayisinde yaygın olarak uygulanabilir.

Ekonomik etkenler

Veri sunulmamıştır.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

- Çevrenin korunması
- Silika tozu geri kazanımı

Örnek tesisler

Bu teknik, Tablo 5.4'te listelenen silika tesislerinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Referans literatür

[49, CEFIC-ASASP, 2002], [85, EIPPCB, 2004-2005].

5.5 Sentetik amorf silika üretimi için Mevcut En İyi Teknikler

Bu bölümün ve içeriğinin anlaşılmasında, okuyucunun dikkati, bu dokümanın Önsöz bölümüne, özellikle Önsöz bölümünün aşağıda belirtilen beşinci maddesine çekilmektedir: “Dokümanı anlama ve kullanma”. Bu bölümde sunulan teknikler ve ilgili emisyon ve/veya tüketim seviyeleri veya seviye aralıkları, aşağıdaki adımları içeren yinelemeli bir süreçle değerlendirilmiştir:

- Sektör için temel çevre konularının belirlenmesi:
 - Termal proses yolu ile sentetik amorf pirojenik silika üretiminde, temel çevresel konuyu, atık gazdan hidrojen klorür gideriminin ve nihai olarak, atık gazdan boru sonu artık klor yıkama tekniği kullanımının ve sodyum klorür elde etmek için, ortaya çıkan sodyum hipoklorit akımının hidrojen peroksit veya katalitik dönüştürüm ile işlenmesinin izlediği proses entegre önlemler (hidrojen enjeksiyonu, metan ve hidrojen enjeksiyonu, yakma) uygulayarak klor emisyonu seviyelerinin azaltılması oluşturmaktadır.
 - Yaş proses yolu ile sentetik amorf çöktürülmüş silika ve silika jel üretiminde, en önemli çevresel konuyu, enerji tasarrufu sağlamak ve ilgili CO₂, SO_x ve NO_x emisyonlarının azaltmak için sıvı/katı ayırma işlemi ve silika kurutma tekniklerinin uygun seçimi ve entegrasyonu oluşturmaktadır.
 - Toz giderim önlemleri (ESP, siklon ve bez filtre kullanımı), hem projenik silika hem çöktürülmüş silika ve silika jel üretimi ile ilgilidir.
- Bu temel konuların ele alınması için en ilgili tekniklerin incelenmesi
- Avrupa Birliği ve dünyadaki mevcut veriler temelinde, en iyi çevre performans seviyelerinin belirlenmesi
- Bu performans seviyelerinin sağlandığı koşulların incelenmesi; örneğin, maliyetler, çapraz ortam etkileri, tekniklerin uygulanmasındaki ana itici güçler
- Tamamı Direktif'in 2(11) no'lu maddesi ve Ek IV'üne göre olmak üzere, genel anlamda bu sektör için mevcut en iyi tekniklerin (MET) ve ilgili emisyon ve/veya tüketim seviyelerinin seçimi

Avrupa IPPC Ofisi ve ilgili Teknik Çalışma Grubu'nun (TÇG) uzman değerlendirmesi, bu adımların her birinde ve burada bilgilerin sunulma şeklinde kilit rol oynamıştır.

Bu değerlendirme temelinde, bu bölümde, bir bütün olarak sektör için uygun olduğu kabul edilen ve birçok durumda, sektördeki bazı tesislerin mevcut performansını yansıtan teknikler ve mümkün olduğunca MET kullanımıyla ilişkili tüketim ve emisyon seviyeleri sunulmaktadır. Mevcut en iyi tekniklerle ilişkili emisyon veya tüketim seviyelerinin sunulduğu durumlarda bu, söz konusu seviyeler, MET'in tanımına içkin maliyet ve avantajların dengesini akılda tutarak, bu sektörde, tanımlanan tekniklerin uygulanmasının sonucunda beklenebilecek çevre performansını gösteriyor şeklinde anlaşılacaktır. Bununla beraber, bunlar emisyon veya tüketim sınır değerleri olmayıp, bu manada anlaşılmalıdır. Bazı durumlarda, daha iyi emisyon veya tüketim değerlerinin sağlanması teknik olarak mümkün olabilmektedir ancak, maliyetler veya çapraz ortam mülahazaları nedeniyle bunlar, bir bütün olarak sektör için MET olarak uygun kabul edilmemektedir. Ancak, bu tür seviyelerin, özel itici güçlerin söz konusu olduğu daha belirli durumlarda isabetli olduğu kabul edilmektedir.

MET kullanımıyla ilişkili tüketim ve emisyon seviyeleri, herhangi bir tanımlanmış referans koşul (örneğin, ortalama süreler) ile birlikte görülmek zorundadır.

Yukarıda tanımlanan “MET ile ilişkili seviyeler” kavramı, bu dokümanın başka yerlerinde kullanılan “elde edilebilir seviye” teriminden ayırt edilecektir. Belirli bir teknik veya teknik kombinasyonu kullanılarak bir seviyenin “elde edilebilir” olarak tanımlandığı durumlarda bu, söz konusu seviyenin, bu teknikleri kullanan bakım ve işletimi iyi yapılan bir tesis veya proseste uzun bir süre boyunca elde edilmesinin beklenebileceği şeklinde anlaşılmalıdır.

Mevcut olduğu durumlarda, maliyetlerle ilgili veriler, önceki bölümde sunulan tekniklerin tanımıyla birlikte verilmiştir. Bunlar, ilgili maliyetlerin büyüklüğünü kabaca göstermektedir. Bununla beraber, bir tekniğin fiili uygulama maliyeti büyük ölçüde örneğin, vergiler, harçlar ve ilgili tesisin teknik özellikleri ile ilgili özel duruma bağlı olacaktır. Bu tesise özgü faktörlerin bu dokümanda tümüyle değerlendirilmesi mümkün değildir. Maliyetlerle ilgili verilerin bulunmadığı durumlarda, mevcut tesislerle ilgili gözlemlerden tekniklerin ekonomik uygulanabilirliğine ilişkin sonuçlar çıkarılmaktadır.

Bu bölümde sunulan genel MET ile, mevcut bir tesisin güncel performansı veya yeni tesis teklifinin değerlendirileceği bir referans noktası oluşturulması amaçlanmaktadır. Böylece, MET’ler, tesis için uygun “MET bazlı” koşulların belirlenmesi veya 9(8) no’lu madde kapsamında genel bağlayıcı kuralların oluşturulmasında yardımcı olacaktır. Yeni tesislerin, burada sunulan genel MET seviyelerinde veya bunlardan daha iyi seviyelerde performans gösterecek şekilde tasarlanabileceği öngörülmektedir. Ayrıca, mevcut tesislerin, her bir durumda tekniklerin teknik ve ekonomik uygulanabilirliğine tabi olarak, genel MET seviyelerine yaklaşabileceği veya bu seviyelerin üzerine çıkabileceği düşünülmektedir.

MET referans dokümanları yasal olarak bağlayıcı standartlar belirlemese de sanayi, Üye Devletler ve halka, tanımlanmış teknikleri kullanırken elde edilebilir tüketim ve emisyon seviyeleri konusunda rehberlik edilmesi için bilgi vermeyi amaçlamaktadır. Herhangi bir belirli durum ile ilgili uygun sınır değerlerin, IPPC Direktif’inin hedefleri ve yerel mülhazalar dikkate alınarak belirlenmesi gerekecektir.

AB-25 sentetik amorf silika tesisleri için MET’ler aşağıda verilmektedir:

5.5.1 Sentetik amorf pirojenik silika

1. Atık gaz Cl_2 emisyonlarını $3 - 10 \text{ mg Cl}_2/\text{Nm}^3$ seviyesine indirmek için, atık gazdan klorun kostik soda çözeltisi ile son yıkamasının izlediği mevcut üç birincil, prosese entegre klor indirgeme tekniğinin (H_2 enjeksiyonu, H_2/CH_4 enjeksiyonu, yakma) uygulanması – bakınız 5.3.1.2.1, 5.4.1, 5.4.1.1, 5.4.1.2, 5.4.1.3 ve 5.4.1.5 no’lu madde.
2. HCl emisyonlarını çıkış gazının $<10 \text{ mg HCl}/\text{Nm}^3$ seviyesine indirmek için, atık gazdan hidrojen klorürür kostik soda çözeltisiyle son yıkamasının izlediği sulu absorpsiyonun uygulanması yoluyla atık gazdan hidrojen klorür giderimi – bakınız 5.3.1.2.1, 5.4.1, 5.4.1.1, 5.4.1.2, 5.4.1.3, 5.4.1.4 ve 5.4.1.5 no’lu madde.
3. Son atığın sodyum hipoklorit içeriğini, yerel akarsuya verilen bir m^3 sıvı atıkta (arıtılmış atıksu) maksimum $<10 \text{ g NaOCl}$ seviyesine indirilmesi için hidrojen peroksitle reaksiyon veya heterojen katilitik dönüştürme yoluyla sodyum hipoklorit çözeltisi atık akımının işleme tabi tutulması – bakınız 5.3.1.2.2 ve 5.4.1.5 no’lu madde.
4. Havaya verilen partikül madde içeriğini, bir m^3 çıkış havasında $<20 - 50 \text{ mg}$ silika aralığına indirmek için, bez filtreler dahil toz giderim tekniklerinin uygulanması – bakınız 5.3.1.2.1 ve 5.4.3 no’lu madde.

Ayrıca, pirojenik silikanın, gaz akımından toplanması daha zor olan mikronaltı partiküllerle nitelendirildiği unutulmamalıdır – bakınız 5.4.3 no’lu madde.

5. Hammaddenin tetraklorosilan ve hidrojen olduğu kabulüyle, hidroklorik asit absorpsiyonu dahil ancak, herhangi bir yardımcı tesis, atık gaz işlemi ve atıksu arıtma olmadan, üretim tesisinin tam kapasite kullanımıyla üretilen sentetik amorf pirojenik silika tonu başına 15 - 18 GJ aralığında tipik net buhar ve elektrik tüketimi – bakınız 5.3.1.1.2, 5.3.1.3.1 ve 5.4.1.4 no'lu madde.

5.5.2 Sentetik amorf çöktürülmüş silika ve silika jel

1. İstenen ürün özelliklerini elde etmek, enerji tasarrufu yapmak ve toz emisyonlarını azaltmak için, çöktürülmüş silika ve silika jel sıvı/katı ayırma, kurutma ve toz toplama sistemlerinin optimize edilmiş tasarım ve işletimi – bakınız 5.2.2.2.4, 5.2.2.3.3, 5.2.2.4.2, 5.3.2.1.2, 5.3.2.2.1, 5.4.2.2 ve 5.4.3 no'lu madde.
2. Havaya verilen partikül madde içeriğini, bir m³ çıkış havasında <10 – 20 mg silika aralığına indirmek için, bez filtreler dahil toz giderim tekniklerinin uygulanması no'lu madde. Belli ürün sınıflarında, 40 mg/m³'e kadar çıkan değerler beklenmektedir – bakınız 5.3.2.2.1, 5.4.2.2 ve 5.4.3 no'lu madde.
3. Hammaddenin sulu sodyum silikat çözeltisi (su camı) ve mineral asit olduğu kabulüyle, herhangi bir yardımcı tesis, atık gaz işlemi ve atıksu arıtma olmadan, üretim tesisinin tam kapasite kullanımıyla üretilen sentetik amorf çöktürülmüş silika veya silika jel tonu başına 15 - 24 GJ aralığında tipik net buhar , elektrik ve doğal gaz tüketimi – bakınız 5.2.2.4.2, 5.3.2.1.2 ve 5.4.2.2 no'lu madde.

6 İNORGANİK FOSFATLAR

6.1 Giriş

İnorganik fosfatların ana uygulama (miktar itibarıyla) alanları şöyledir:

- Gübreler
- Hayvan yemleri: kalsiyum fosfatlar, özellikle dikalsiyum fosfat (DCP) ve diğer fosfatlar
- Deterjanlar, özellikle sodyum tripolifosfat (STPP)
- İnsan tüketimi için gıda ürünleri veya farmasötik içerikler: özellikle sodyum tripolifosfat (STPP), diğer sodyum fosfatları ve farklı katyonlar bazında diğer Na dışı fosfatlar

İnorganik fosfatların gübre olarak uygulaması Büyük Hacimli İnorganik Kimyasallar - Amonyak, Asit ve Gübre (LVIC-AAF) MET-REF'te ele alınmakta, bu doküman ise aşağıdaki sırayla son üç inorganik fosfat grubunun üretimini kapsamaktadır:

- Deterjan fosfatları, 6.2 no'lu madde
- Gıda fosfatları, 6.3 no'lu madde
- Yem fosfatları, 6.4 no'lu madde

Gıda fosfatları, 6.3 no'lu maddede kısaca ele alınsa da bu dokümanda sınırlı ölçüde ayrı olarak yalnızca, saflaştırılmış fosforik asit veya termal yollu saf fosforik asitten üretilen gıda fosfatlarının üretimi ele alınmaktadır.

Sodyum tripolifosfat (STPP), yalnızca ana deterjan sınıfı inorganik fosfat değil aynı zamanda, Avrupa'da üretilen en büyük miktardaki gıda sınıfı inorganik fosfattır. Gıda sınıfı STPP'nin üretim prosesi, saflaştırılmış asit yoluyla deterjan sınıfı STPP üretim prosesine benzerdir, bu nedenle 6.2 no'lu madde kapsamında yer almaktadır.

Genel anlamda, tüm inorganik fosfatlar, çoğunlukla fosfat kayasından elde edilen fosfatlar, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, olarak görülebilmektedir.

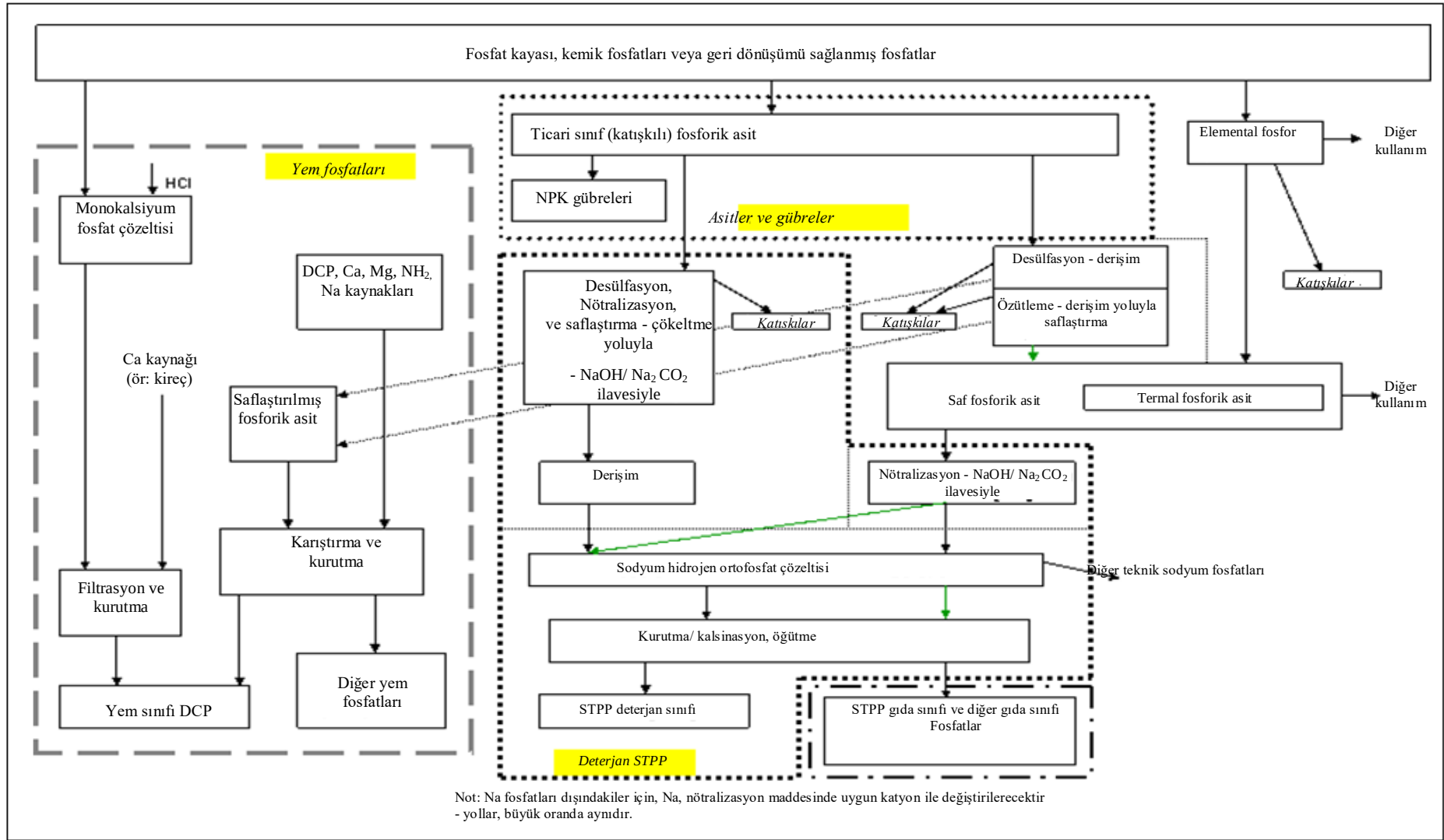
Fosfat kayasından son ürüne giden sürecin şematik olarak dört ana adımı içerdiği görülebilmektedir:

- Fosforik asit elde etmek üzere kayadan fosfatın çözündürülmesi
- Fosforik asidin değişen saflık derecesinde saflaştırılması
- Fosforik asidin, gerekli inorganik fosfatı elde etmek için sodyum, kalsiyum, amonyum ve/veya diğer iyonlarla reaksiyona sokularak nötralizasyonu
- Ürüne gereken formu (örneğin, kuru toz) vermek için dehidrasyon, kurutma veya kalsinasyon artı isteğe bağlı bitim işlemleri

Bu adımlar tek bir yerde gerçekleştirilebilmektedir ancak, ardıl adımlar için başlangıç malzemesi olarak oldukça yaygın bir şekilde ara ürünler kullanılmaktadır. Bu nedenle, belli bir inorganik fosfat ürünü üretmek için birkaç üretim yolu karşılaştırılırken, üretimin farklı stratejileri, proses sınırları ve başlangıç noktalarının dikkate alınması önemlidir.

Avrupa fosfat üretim tesislerinin tamamının, bazı zamanlar tek uygulama tipi (endüstriyel, deterjan, hayvan yemi, insan tüketimi için gıda maddeleri) için muhtelif ürünleri, bazı zamanlarda ise kimyasal olarak benzer ürünler olan inorganik fosfatlar için birkaç uygulamayı kapsayarak, muhtelif farklı inorganik fosfat ürünleri (örneğin, STPP, kalsiyum fosfatlar ve diğer fosfatlar dahil farklı sodyum fosfatları) ürettiğini vurgulamak gerekir.

İnorganik fosfat sanayisinin farklı sektörleri arasındaki ilişki aşağıda Şekil 6.1'de sunulmakta, temel adımlar ise aşağıdaki paragraflarda tanımlanmaktadır.



Şekil 6.1 İnorganik fosfat sanayisinin farklı sektörleri arasındaki ilişki [93, CEFIC-CEEP, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]

Fosfat kayasından fosfatın çözündürülmesi için sülfürik, hidroklorik ve nitrik asit gibi güçlü mineral asitler kullanılabilse de en yaygın kullanılanı, sülfürik asittir. Saflaştırılmamış (ticari sınıf), genellikle “yeşil” olarak adlandırılan fosforik asit, birçok üretici tarafından ileri işleme için başlangıç noktası olarak kullanılan pazar emtiasıdır.

Her durumda, ortaya çıkan fosforik asit akımı, belli sayıda metal ve fluorür dahil kayadan kaynaklanan katışkıları içermektedir. Çoğu uygulamada, ürünün belli bir saflık seviyesini elde etmek için bu katışkıların asitten giderilmesi gerekmektedir. Gereken saflık seviyesi büyük ölçümde, fosforik asit ürününün son kullanımı ile belirlenmektedir.

Bazı durumlarda, saflaştırma, yüksek kaliteli fosforik asit elde edilmesini sağlayan, çözücüyle özütleme işlemi uygulanarak özel bir tesiste gerçekleştirilmektedir (bu doküman kapsamında değildir, EKÖK Ofisi web sitesi üzerinden erişilebilir “LVIC-S Sanayisi İle İlgili Bilgi Değişimi Sırasında Sunulan Ek Bilgiler” başlıklı dokümana bakınız). İsteğe bağlı olarak, ek teknikler (arsenik, sülfat veya fluorür giderimi için) uygulanabilmektedir.

Son ürünün gereken saflık derecesine bağlı olarak bu, deterjan, hayvan yemi veya insan tüketimi için gıda maddesi fosfatları üretimi için bir hammadde sağlayabilmektedir.

Sonuç olarak, “yeşil” fosforik asidin saflaştırması çok sığ (örneğin, neredeyse yalnızca desülfasyon işlemiyle gerçekleştirilen “yeşil” asit ön işlemi) veya derin (derişim, desülfasyon, fluorür ve arsenik giderimi, birkaç adımda çözücüyle özütleme işlemiyle yeşil asit saflaştırması - bu sistemde mutlaka gerekli değildir) olabilmektedir.

Diğer durumlarda (örneğin deterjan fosfatları üreten tesislerin bazılarında), saflaştırma (ticari emtia fosforik asit olan saflaştırılmamış “yeşil”den başlayarak), belli bir inorganik fosfatın üretimiyle aynı proseste gerçekleştirilmektedir.

Küresel ticari emtialar olarak çeşitli saflık derecelerinde fosforik asitler mevcuttur veya bazı durumlarda, hem asit saflaştırma tesisleri hem inorganik fosfat üretim tesislerinin bulunduğu aynı tesiste üretilmektedir. İşletmeciler, ürettikleri muhtelif inorganik fosfatlar için gereken saflık derecesinde saflaştırılmış asidi satın alacak veya fosforik asidi, ardıl işlemlerde gereken saflık derecesinde tesiste saflaştıracaktır. Kullanılan asidin saflığına bağlı olarak, bazı tesisler, farklı uygulamalar (deterjan, hayvan yemi, gıda) için inorganik fosfatlar üretebilmektedir.

Termal yolla yüksek saflıkta fosforik asit de elde edilebilmektedir. Fosfat kayası veya diğer fosfor kaynaklarından termal indirgeme ile elde edilen beyaz fosfor havada yakılmakta, bu işlemi, suda fosfor pentoksidin (P_2O_5) absorpsiyonu izlemektedir (bakınız LVIC-AAF MET-REF).

Genelde, elemental fosfordan elde edilen fosforik asit, deterjan veya hayvan yemi uygulamaları için gerekli olmadığından, Batı Avrupa’da, deterjan sınıfı STPP veya inorganik yem fosfatlarının üretimi için bu proses yolu nadiren kullanılmaktadır.

Bazı inorganik fosfat ürünlerinin, farklı saflık seviyeleri gerektiren muhtelif kullanımları mevcuttur: örneğin, deterjan ve temizlik ürünlerinde ayrıca, daha yüksek saflık sınıfı gerektiren insan tüketimi için gıda maddeleri ve farmasötik içerik olarak kullanılan STTP.

Bazı durumlarda, aynı tesis, çeşitli amaçlarla bir inorganik fosfat ürünü üretmek için kullanılabilir; farklı kalite sınıfları, farklı kalitede hammaddeler (farklı seviyeler veya saflıkta fosforik asit ya da fosfat kayası) kullanarak ve/veya üretim prosesinde isteğe bağlı olarak uygulanan ilave saflaştırma adımları ile elde edilmektedir.

Saflaştırılan fosforik asit aynı zamanda, fosfor içeren çok çeşitli başka ürünlerin üretiminde baz olarak kullanılmaktadır [87, Ullmann's, 2001]. Fosfor içeren teknik ürünlerin kullanıldığı alanların örnekleri Tablo 6.1’de sunulmaktadır.

Endüstriyel temizlik	Araba yıkama, gıda tesisleri, diğer temizlik
Kişisel temizlik ürünleri	Diş macunu, diğer temizleyiciler
Farmasötikler	Ara ürünler, takviyeler ve tamponlar
Su ve atıksu sanayileri	
Metal sanayileri	Yüzey temizliği, işlemler, korozyon önleyici maddeler, özütleme ve arıtma
Tekstil üretimi, yıkama	
Boya imalatı	
Alev geciktiriciler	
Petrol sanayi	Yağlama maddesi katkı maddeleri
Seramikler, kil	Seramikler, kil
Kağıt sanayisi	

Tablo 6.1 Fosfor içeren teknik ürün örnekleri [92, EU DG Environment, 2002]

6.2 Deterjan fosfatları

6.2.1 Genel bilgiler

Sodyum fosfatları, fosforik asit ve sodyum hidroksit veya sodyum karbonattan hazırlanan bir tuz ailesidir. Molar oranı Na_2O/P_2O_5 ve proses koşullarına göre, değişken asitlik ve değişken molekül ağırlığına sahip maddeler elde edilmektedir. Bunlar esas olarak yumaklaşma önler (gıda, sondaj, çamur, çimento, kağıt hamuru ve kağıt) veya ayırma maddeleri (soğutma suyu sistemleri, deterjanlar) olarak uygulanmaktadır.

6.2.1.1 no'lu maddede verilen bilgilerde ağırlık, çamaşır deterjanı tozları, otomatik çamaşır makinesi tozları ve endüstriyel deterjanlar için kullanılan sodyum tripolifosfat (STPP) üretimine verilmektedir [6, CEFIC, 2002].

Deterjanlar, diğerleri arasında, su bazlı çamaşır veya bulaşık yıkama amaçlı sabun ve/veya diğer yüzey aktif maddeleri içeren maddeler veya preparatlardır. Deterjan ürünleri, herhangi bir formda (sıvı, toz, macun, çubuk, kek, kalıplı parça, şekilli, vb.) olabilmekte ve evde kullanım, kurumsal veya endüstriyel amaçlı olarak kullanılabilir. Deterjanların görevi, çamaşır, kumaş, bulaşık veya mutfak aletlerinin yanı sıra sert yüzeyleri yıkamak ve/veya temizlemektir.

Deterjan, ulaşılacak amaç, temizlenecek malzeme, suyun özellikleri, vb.ye bağlı olarak, belirli bir görev için çeşitli içeriklerin bir kombinasyonudur. Deterjan formülasyonu, nüfusun yıkama alışkanlıklarına bağlı olarak, bölgeden bölgeye değişiklik gösterebilmektedir [92, EU DG Environment, 2002].

Dünya genelinde, STPP, zeolitlerden daha fazla deterjan yapıcı olarak kullanılmaktadır: 1 milyon ton veya biraz üzerine göre 4,7 milyon ton. Zeolitler ABD, Kanada, Japonya, İsviçre ve AB-15'in çoğunda kullanılırken, STPP esas olarak dünyanın diğer bölgelerinde çoğunlukla çamaşır deterjanlarında kullanılmaktadır. Zeolitler, bulaşık deterjanlarında kullanılamamaktadır.

08.04.2004'te yayımlanan (OJ L 104, 8.4.2004, s. 1) yeni Avrupa deterjan tüzüğü (EC 648/2004 sayılı Tüzük), diğerleri arasında, 16. maddesinde, Komisyon'a 08.04.2007'ye kadar, kademeli olarak durdurulmaları veya belirli uygulamalarla sınırlandırılmaları ile ilgili olarak fosfatların kullanımı hakkında bir rapor sunmaları ve uygun olduğu durumda, bir yasa teklifi sunmaları için çağrıda bulunmaktadır [97, The Council of the EU, 2004].

Tablo 6.2'de belirtildiği üzere, mevcut durumda, deterjan sınıfı STPP, Batı Avrupa'da altı yerde üretilmektedir.

Yer	Ülke	Maksimum deterjan STPP kapasitesi (kt/yıl)
Huelva (1. tesis)	İspanya	150
Huelva (2. tesis)		150
Engis	Belçika	130
Vlissingen	Hollanda	165
Ladenburg	Almanya	30
Budenheim		30
Altı yer	Dört Üye Devlet	655
Not: Bu tablo, gıda sınıfı STPP üretimi ile ilgili kapasiteleri içermemektedir.		

Tablo 6.2 Batı Avrupa STPP imalat kapasiteleri hakkında CEFIC verileri (2004) [92, EU DG Environment, 2002], [85, EIPPCB, 2004-2005]

Sodyum tripolifosfat, STPP, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, deterjanlarda bulunan ana inorganik fosfat olduğundan, bu bölümün geri kalan kısımlarında deterjan sınıfı STPP üretimi ele alınmaktadır.

6.2.1.1 Deterjan fosfatları üretimi (STPP)

STPP üretiminde, başlangıç maddesinde katışkı miktarının az olması son derece önemlidir. Kostik soda ve soda külü normalde saftır ancak, fosforik asidin en yaygın bulunan formu, “yeşil asit” olarak adlandırılan asit, florürle ve magnezyum, demir ve alüminyum gibi metallerle önemli ölçüde kontamine edilir. Ayrıca, üretim aşamasından kaynaklanan sülfürik asit fazlasını içermektedir. Yeşil asit, sülfürik asit saldırısı ile fosfat kayasından üretilmektedir (bakınız LVIC-AAF MET-REF). STPP üretiminden önce, yeşil asitteki katışkıların giderilmesi gerekmektedir. Bu, uygun STPP prosesi için hammadde ortofosfat çözeltisine ilişkin iki ayrı üretim yolunu doğuran iki yolla gerçekleştirilmektedir.

Bu yollar şunlardır:

1. Doğrudan, saflaştırılmamış yeşil asitten başlayarak STPP hammaddesi üretimi
2. Her ikisi de küresel pazar emtiaları olan, çözücüyle özütleme işlemiyle saflaştırılmış fosforik asit veya termal fosforik asitten STPP hammaddesi üretimi [85, EIPPCB, 2004-2005]

Ayrıca, elemental fosfordan (termal indirgeme prosesiyle doğrudan fosfat kayasından elde edilir) üretilen termal fosforik asit, deterjan dışı sınıf STPP üretimi için hammadde olarak kullanılabilir. Sunduğu yüksek saflıkla, yalnızca bazı gıda uygulamaları (gıda sınıfı STPP) veya bazı özel teknik uygulamalarda kullanılmaktadır.

6.2.1.1.1 Saflaştırılmamış yeşil asitten STPP hammaddesi üretimi

Bu proste, yeşil asit, sülfürik asidi gidermek için işleme tabi tutulmakta, daha sonra kostik soda veya soda külü ile nötralize edilerek, geriye kalan katışıkların çökmesini sağlamaktadır. Bu katışıklar, kek olarak filtrelenmektedir. Bu proses yolunda, ilk STPP üretimi adımı aynı zamanda, aynı reaksiyonda asidin saflaştırılmasını sağlamaktadır. Daha sonra, filtrat yoğunlaştırılarak, (2) no'lu maddede elde edilene benzer, büyük oranda saflaştırılmış ortofosfat çözeltisi vermektedir ancak, saflaştırma, bugün işletildiği şekliyle, ileri adımlar olmadan gıda sınıfı kaliteli fosfatların üretilmesi için yeterli olmamaktadır. Bu nedenle, mevcut durumda, bu proses yolu ile, deterjanlarda kullanım için teknik sınıfta STPP elde edilmektedir.

6.2.1.1.2 Saflaştırılmış fosforik asitten STPP hammaddesi üretimi

Bu bölümü, çözücüyle özütleme işlemiyle saflaştırılan ve yoğunlaştırılan yeşil fosforik asitten STPP hammaddesi üretimi ile ilgilidir. Bu saflaştırma ve yoğunlaştırma, STPP üretimiyle aynı tesiste veya başka bir yerde (örneğin, fosfat kayası özütlemesinin gerçekleştirildiği ülkede) özel bir ünite de gerçekleştirilmektedir. Gıda STPP'sinin üretiminde de kullanılan diğer uygulamalar arasında, çok saf fosforik aside yönelik bir alternatif yol, elemental fosforun yakılmasıdır. Çok saf fosforik asit proses yolu, LVIC-AAF MET-REF'te ele alınmaktadır (ayrıca bakınız 6.3 no'lu madde). Her iki asit tipi için, kostik soda veya soda külü ile gerçekleştirilen basit bir karıştırma adımıyla, istenen nötralizasyon sağlanarak, STPP üretiminin ikinci adımında kullanılan yoğunlaştırılmış sodyum hidrojen ortofosfat çözeltisi elde edilmektedir. Saflaştırılmış fosforik aside dayalı proses yolu (elde edilen saflaştırma derecesine bağlı olarak) ile, gıda ve/veya deterjanlarda kullanım için uygun STPP elde edilmektedir.

6.2.1.2 STPP üretimine ilişkin iki proses yolunun karşılaştırması

Yukarıda belirtilen, STPP üretimine ilişkin iki proses yolunda, farklı hammaddeler (yeşil asit veya saflaştırılmış fosforik asit) kullanılmakta ve farklı STPP sınıfları elde edilmekte, bunun sonucu olarak, genel emisyonlar, enerji tüketimi, vb. bakımından karşılaştırılamamaktadır. Saflaştırılmış asit yolunda daha az yerinde enerji tüketimi, emisyon ve atık akımı olması büyük ölçüde, ilgili emisyonların, asit saflaştırma adımının öncülünde gerçekleşmesinin bir sonucudur.

Hammadde olarak tamamen saflaştırılmış fosforik asit kullanılan (2) no'lu yol ile elde edilen STPP, gıda sınıfıdır ve insan ve hayvan tüketimi için gıda ürünlerinde katkı maddesi olarak kullanıma ilişkin saflık gerekliliklerini karşılamaktadır ancak, aynı zamanda deterjan uygulamalarında kullanılabilir.

Bugün işletildiği şekliyle (1) no'lu yol ile elde edilen STPP, gıda dışı sınıftır ve deterjan uygulamaları için kullanılmaktadır. Dolayısıyla, mevcut durumda, (2) no'lu yol, tesis işletimi/ürün uygulamaları için ticari esneklik avantajı sunarken, (1) no'lu yol, ürünün deterjan uygulamaları için gerekenden daha fazla saflaştırılmaması avantajına sahiptir. Ayrıca, (2) no'lu yol, yalnızca (gıda dışı saflık) deterjan sınıfı STPP üretmek için daha az tam saflaştırma prosesiyle işletilebilmekte ve gelecekte, (1) no'lu yol ile gıda saflığında STPP elde etmek için prosesler geliştirilebilmektedir.

Saflaştırılmış fosforik asit, büyük bölümü STPP dışındaki ürünler (alev geciktiriciler, hayvan yemleri, STPP dışındaki gıda fosfatları gibi teknik fosfatlar – ayrıca bakınız 6.3 ve 6.4 no’lu madde) için kullanılan küresel pazar emtiasıdır.

Yukarıda açıklandığı üzere, saflaştırılmış fosforik asit, yeşil asit (çözücüyle özütleme işlemi veya diğer saflaştırma prosesleriyle) veya elemental fosfordan (termal indirgeme prosesi ile doğrudan fosfat kayasından elde edilen) üretilmektedir. Ekonomik ve çevresel nedenlerle, görece yüksek maliyetli, yüksek enerji girdili elemental fosfor (P) yolu esas olarak, fosforik asit dışındaki endüstriyel fosfor kimyasallarının imalatı için ayrılmaktadır. Ayrıca, elemental fosfor, gıda sınıfı ve diğer yüksek saflıktaki fosfatların imalatı için kullanılabilen yüksek saflıkta fosforik aside dönüştürülebilmektedir. Saf fosforik asit kendi başına bir pazar emtiası olduğundan, fosforik asidin üretimi, LVIC-AAF MET-REF’e dahil edilmektedir. Yukarıda belirtilen, STPP’ye yönelik iki üretim yolu ile ilgili olarak genel emisyonlar, atık üretimi ve enerji kullanımı karşılaştırmasında, asit saflaştırma prosesinin dahil edilmesi ve ortak başlangıç maddesi yeşil asidin, bu değerlendirme için referans noktası olarak alınması zaruridir.

Bu nedenle, bu bölümde, STPP üretimiyle ilgili olarak:

- (1) Hem doğrudan yeşil asitten deterjan sınıfı STPP üretimi
- (2) Hem hammadde olarak saflaştırılmış fosforik asit kullanarak deterjan ve gıda sınıfı STPP üretimi (ayrıca bakınız 6.3 no’lu madde) ele alınmaktadır.

STPP üretim prosesine ilişkin sınırların bu tanımı, yalnızca STPP üretimine ayrılan ünite işlemlerini kapsayan sanayi ve tesis yapısının ticari ve teknik gerçeklerine uygun olmaktadır [93, CEFIC-CEEP, 2004].

STPP üretim prosesinin sınırları yukarıda Şekil 6.1’de özetlenmektedir.

6.2.2 Uygulanan proses ve teknikler

6.2.2.1 STPP üretim prosesinin genel tanımı

Fosfatlar – (ve net bir tanımla, burada ele alınan, ortofosforik asit H_3PO_4 tuzları olan ortofosfatlar – bakınız Ek 1 – Temel İnorganik Bileşik Sınıfları) – her bir fosfor atomunun, bir tetrahedronun tepelerinde yer alan dört oksijen atomuyla çevrelendiği PO_4^{3-} anyonunu içeren fosfor bileşikleridir.

Ortofosfatların bazı, basit tetrahedron PO_4^{3-} monomer birimidir. Bu bileşik grubu, monosodyum fosfat (MSP, NaH_2PO_4), disodyum fosfat (DSP, Na_2HPO_4) ve trisodyum fosfatı (TSP, $Na_3PO_4 \cdot 1/4 NaOH \cdot 12 H_2O$) içermektedir. Bu sodyum tuzları, sodyum karbont veya sodyum hidroksit yeterli molekül oranlarında ayarlanarak, nötralizasyon saflaştırılmış fosforik asidinden (bir başka ifadeyle, ortofosforik asit) elde edilmektedir.

Ortofosfatlar MSP veya DSP’nin ısıtılması halinde, PO_4^{3-} ortofosfat birimleri yoğunlaştırılarak, P-O-P bağlarıyla kısa veya uzun zincirler oluşturmaktadır. Artık, her bir PO_4^{3-} tetrahedronu, oksijen atomlarını komşularıyla paylaşmaktadır. DSP’den, maksimum iki birim elde edilebilirken (pirofosfat, P_2O_7), MSP çok uzun zincirler üretebilmektedir. Bunlardan biri veya bunların ikisinin karışımı kullanılarak, istenen herhangi bir zincir uzunluğu elde edilebilmektedir. Sodyum tripolifosfat, (STPP, $Na_5P_3O_{10}$), bu yoğunlaştırılmış fosfatlardan en önemlisidir. STPP’de, üç PO_4^{3-} birimi birlikte bağlanmaktadır.

STPP üretmek için, 5/3’lük bir molar Na/P oranı ile, MSP ve DSP karışımıyla birlikte bir ortofosfat çözeltisine ihtiyaç vardır. Bu, 1/2’lik bir MSP/DSP oranına karşılık gelmektedir. Daha sonra bu çözelti, doğrudan bir püskürtme kulesinde veya ortofosfatların kurutulduğu bir ara adımla tripolifosfat tuzu üretmek üzere ısıtılmaktadır. Herhangi bir STPP prosesi şu iki adımı içermektedir: çözeltinin hazırlanması ve daha sonra STPP oluşturmak üzere ortofosfatların kalsinasyonu.

Sodyum tripolifosfat (STPP), toz deterjanlarda yapıcı olarak kullanılmakta, yıkama banyosunda su sertliği ve kirde kalsiyum ve magnezyumu yakalamak için ayırma maddesi olarak görev yaparak, deterjan yüzey aktif maddelerinin çalışmasını sağlamaktadır – ayrıca bakınız [92, EU DG Environment, 2002].

STPP elde etmek için, fosforik asit ve genellikle kostik soda (NaOH) veya soda külü (Na_2CO_3) olmak üzere bir sodyum oksit kaynağına ihtiyaç vardır.

Yeşil asit - en bol bulunan kimyasallardan biri - yeterli kalitede en kolay bulunabilir fosforik asittir. Yeşil asit, sülfürik asit saldırısı ile fosfat kayasından üretilmektedir (bakınız LVIC-AAF MET-REF). Elde edilen asit, en belirginleri fluorür, magnezyum, demir ve alüminyum olmak üzere kayadan gelen çoğu katışkıyı içermektedir. Ayrıca, üretilmesi için gereken sülfürik asidin bir bölümü, asitte kalmaktadır

Bu katışkılar, ileri işleme tabi tutmadan yeşil asitten gübre üretimine (yeşil asidin en önemli uygulaması) izin verirken, deterjan sınıfı STPP üretiminde bunların büyük ölçüde giderilmesi gerekmektedir. Gıda sınıfı STPP için, saflık gereksinimleri daha da sıkı olmaktadır [84, A. Davister, 1981].

İlk olarak fosfat kayasından üretilen yeşil asit, yaklaşık %25 – 30 P_2O_5 içermektedir. Dünya pazarına sevk edilmeden ve satılmadan önce, genellikle yaklaşık %52 – 54 P_2O_5 , bir başka ifadeyle “Ticari Sınıf Asit” (MGA), elde edecek şekilde yoğunlaştırılmaktadır.

Gereken asit saflığını elde etmenin bir yolu, yeşil asidin bir özütleme prosesinde temizlenmesidir. Bu proseste, yeşil asit, bir dizi adımda bir çözücüyle temasa sokulmaktadır. Asit, çözücüyle karıştırılarak, çözücü-asit karışımından yeniden suya özütlenmektedir. Katışkılarının çoğu, arıtma akımı olarak adlandırılan, aynı zamanda asidin bir bölümünü de içeren akımda kalmaktadır.

Bu proses, su ilavesini gerektirdiğinden, temizlenen ürün akımının yoğunlaştırılması gerekmektedir. Elde edilen saflaştırılmış fosforik asit, birçok uygulama için satılmaktadır. Kullanılan saflaştırma prosesi tipi ve saflaştırma seviyesine bağlı olarak, asit artık, deterjan sınıf STPP üretimi veya hem gıda hem deterjan sınıfı STPP üretimi için uygun hale gelmektedir (bakınız Şekil 6.1).

STPP için uygulanan bir diğer yolda, hammadde olarak yeşil asit alınmaktadır. Fosforik asidin her durumda soda külü veya kostik sodayla nötralize edilmesi gerektiğinden, bu proses, bir yan etkiden yararlanmaktadır. Bu gerçekleştirildiğinde, çözeltinin pH değerinde ortaya çıkan artış, birçok katışkının çökmesine yol açmaktadır. Bunlar filtrelenerek, büyük ölçüde saflaştırılmış bir ortofosfat çözeltisi elde edilmektedir. Çöktürme prosesi, seyreltme ve kek yıkanması için su eklenmesini gerektirdiğinden, STPP kalsinasyon adımı beslenmeden önce çözeltinin yoğunlaştırılması gerekmektedir. Bu yol ile elde edilen STPP’nin kalitesi, ileri proses adımı olmadan gıda maddelerinde uygulama için yeterli olmamakta, bu nedenle, bu STPP yalnızca deterjan sınıfı olmaktadır.

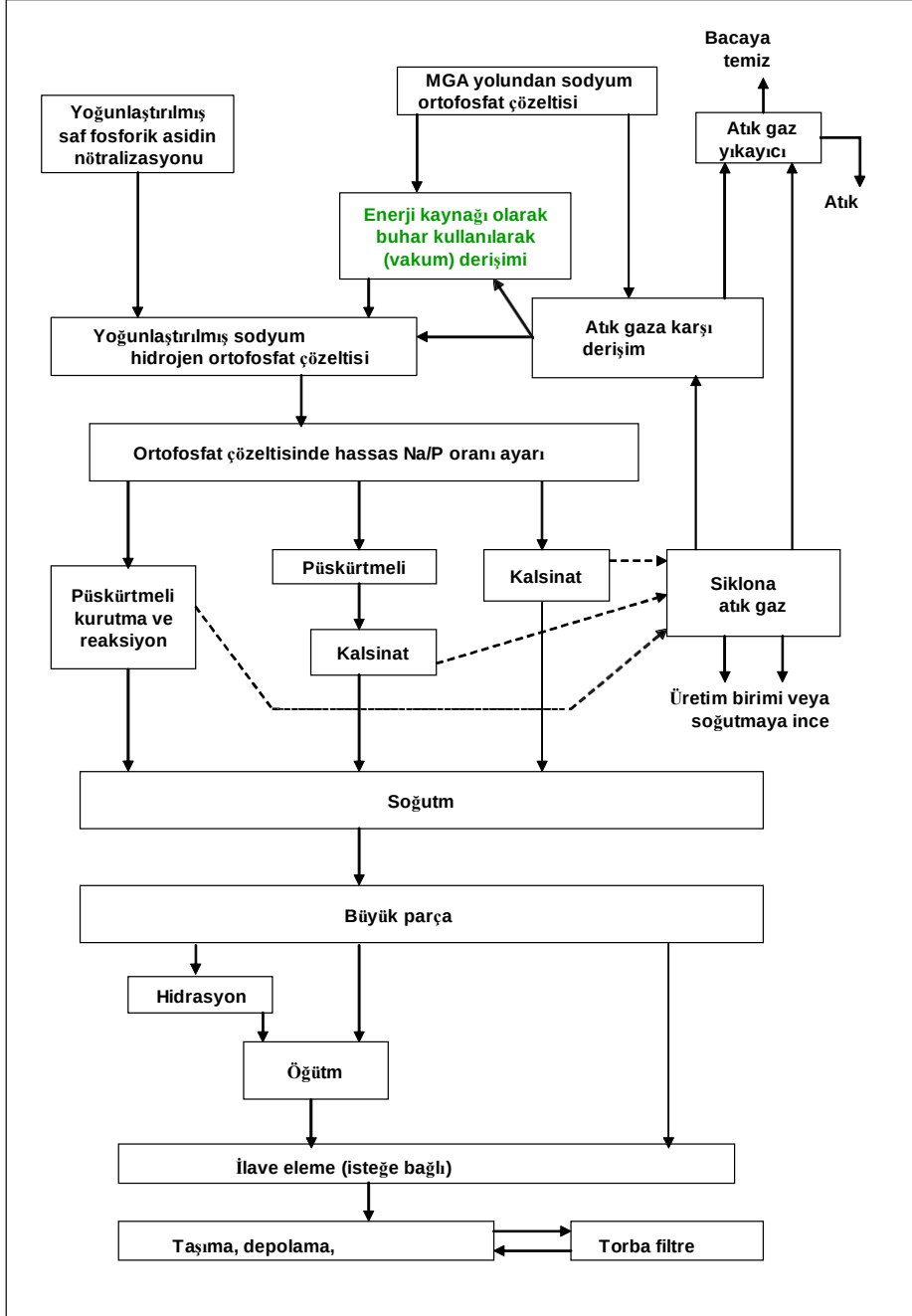
Saflaştırılmış yeşil asidin hammadde olarak kullanıldığı bu yol için, asidin satın alınması veya STPP üretim tesisinin dışından taşınması halinde, yoğunlaştırılmış (MGA) yeşil asit veya fosforik asit prosesinin bir entegre kimya kompleksinde tesiste işletilmesi halinde, doğrudan fosfat kayasından elde edilen yoğunlaştırılmamış yeşil asit kullanılabilir. Kullanılan proses yoluna bağlı olarak, STPP prosesinin enerji tüketimi, yeşil asit hammaddesi derişiminin bir fonksiyonu olarak büyük ölçüde değişecektir.

Her iki proseste, yeşil asidin içerdiği sülfat, temizleme yollarıyla yeterli bir şekilde giderilmemektedir. Bu nedenle, her iki yolda genellikle temizlik işlemi öncesinde ayrı bir sülfat giderim adımı bulunmaktadır. Her iki yol da uygulanan teknolojiye belli ölçüde farklı olsa da ikisi de aynı temel adımları, bir başka ifadeyle sülfat giderimi, diğer katışkılarının giderimi ve derişim, içermektedir.

6. Bölüm

Yukarıda 6.2.1.1 no'lu maddede belirtildiği üzere, özütleme işlemiyle asit saflaştırması, STPP dışında çok çeşitli uygulama alanı bulunan bir saf, yoğunlaştırılmış fosforik asit pazar ürünü vermektedir. Bu nedenle bu yol bu doküman kapsamından çıkarılmıştır. Diğer taraftan, çöktürme yolu, yalnızca STPP üretimine ayrılmıştır, dolayısıyla bu doküman kapsamında yer almaktadır (STPP üretim prosesinin sınır çizgilerinin kesik çizgi ile gösterildiği Şekil 6.1'e bakınız).

Şekil 6.2'de, STPP üretiminde uygulanan proses adımları gösterilmektedir. Bu adımlar, Şekil 6.1'de sunulan proses adımlarıyla ilgilidir.



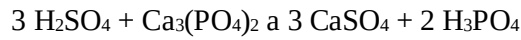
Şekil 6.2 STPP üretiminde uygulanan proses yolları ve proses adımları [93, CEFIC-CEEP, 2004]

Bu proseste atık gaz yıkayıcı, atık gaz siklonu ve torba filtresi uygulaması, universal değildir.

6.2.2.2 Proses yolu: yeşil asit - sodyum ortofosfat çözeltisi

6.2.2.2.1 Yeşil asit ön işlemi

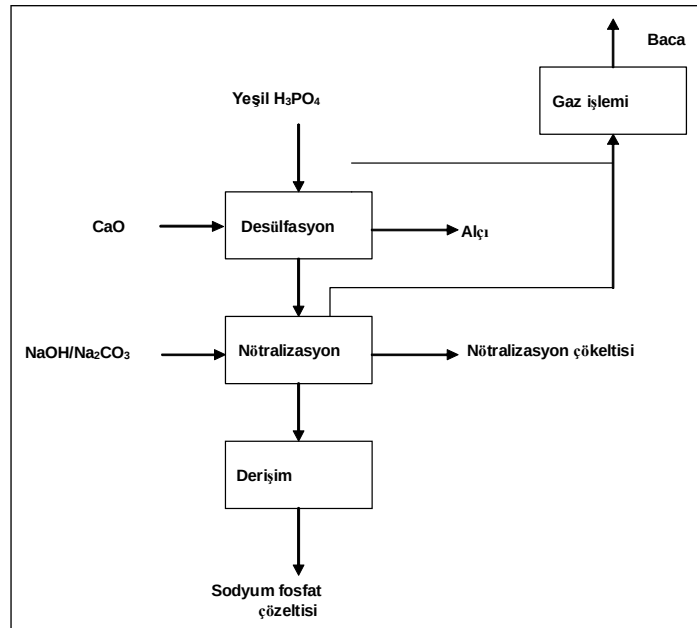
Ön işlem veya saflaştırma adımının amacı esas olarak, fosforik asit imalatı sırasında oluşan, sülfürik asitle ilgili katışkıları ortadan kaldırmaktır. Bu işlem, kireç, fosfat kayası veya geri dönüşümü sağlanmış kalsiyum fosfatları eklenerek yapılmaktadır. Ana çökelti, kalsiyum sülfat (alçı) ayrıca, karmaşık florlanmış bileşikler şeklinde küçük miktarlarda diğer metallerin çökeltilerinde oluşmaktadır. Aynı zamanda, aktif kömür ilavesiyle organik madde giderilebilmektedir. Bu adımda ana reaksiyon şöyledir:



Çökelti, çöktürme ve filtreleme işlemleriyle ayrılmaktadır. Elde edilen ürün, daha sonra nötralizasyon (ikinci ve ana saflaştırma) adımında işlenen sülfatsız hale gelen yeşil asittir.

6.2.2.2.2 Ön işleme tabi tutulan yeşil asidin nötralizasyonu

Yeşil asit nötralizasyon ve saflaştırma proses şeması, Şekil 6.3'te sunulmaktadır. Bu proseste, atık gaz işlemi uygulaması universal değildir.



Şekil 6.3 Proses şeması - yeşil asit nötralizasyonu ve saflaştırması [93, CEFIC-CEEP, 2004]

Nötralizasyon adımı, yaklaşık 5/3'lük bir molar Na/P oranı, bir başka ifadeyle bu elementlerin STPP'deki nihai oranı, elde etmek için, ön işleme tabi tutulan yeşil aside, sodyum hidroksit veya karbonat eklenmesini içermektedir. Ekleme için hangi tip alkalinin seçileceği, pazar bulunabilirliğine bağlıdır. Sodyum hidroksit kullanıldığında, %50 su içeriği söz konusu olmakta, bunun sonucunda derişim adımında yüksek enerji tüketimi doğmaktadır.

Nötralizasyon/çöktürme, hem P_2O_5 elde etmek hem katışkıları gidermek için birkaç adımda gerçekleştirilmektedir. Kullanılan tam proses yapısı, yeşil asitteki katışkıların niteliği ve miktarına bağlı olmaktadır. Çöktürülen kek miktarı da buna bağlıdır. Katışkıların çoğu, bir kaynaktan diğerine büyük ölçüde değişen yeşil asit üretiminde kullanılan fosfat kayasından kaynaklanmaktadır.

Fosforik asit, birinci adımdan ikinci adıma kadar artan yeterli bir Na:P molar oranına sahip bir ortofosfat çözeltisine dönüştürülmektedir. Bu iki nötralizasyon adımında, belli çöktürmeler oluşmakta, bunlar daha sonra, genellikle döner veya pres filtrelerle birlikte gerçekleştirilen ilgili filtrasyon işlemleriyle giderilmektedir. Kek ilave işleme tabi tutulabilmektedir.

Genellikle %20'nin altında P_2O_5 ve değişken flor içeriğine sahip olarak nihai olarak elde edilen filtre kekleri, çözünmez metal fosfatları ve karmaşık metal flor bileşiklerinden oluşmakta, bu durum, ilk hammaddeden gelen katışkıların önemli oranda giderildiği anlamına gelmektedir. Bu artık, saflaştırma adımında elde edilen alçıyla birlikte dekantasyon havuzlarına verilebilmekte veya başka yerlerde kullanılabilir. Elde edilen filtrat, bir başka ifadeyle sodyum ortofosfat çözeltisi, arıtmaya (clarification) verilmektedir. Ara ürün, 1/2'lik bir molar oranına sahip monosodyum ve disodyum fosfattan oluşan seyreltik saf sodyum ortofosfattır.

6.2.2.2.3 Sodyum ortofosfat çözeltisinin derişimi

Derişim adımı, derişim başlangıçtaki yaklaşık %18,5'lik P_2O_5 seviyesinden %29 – 31'e yükseltilecek, sodyum ortofosfatı, yoğunlaştırılmış ortofosfata dönüştürmek için sodyum ortofosfatın su içeriğinin giderilmesini kapsamaktadır. Bu, bir sonraki adımda (kalsinasyon fırınında veya püskürtme kulesinde) yumuşak işlem sağlamak için gereklidir.

Derişim adımında katışksız buhar kullanılması halinde, işlem tek, çift veya üç işlemli evaporatörlerde, en enerji etkindir, gerçekleştirilebilmektedir. Alternatif olarak, sonraki proses kademesinden kaynaklanan kalsinatör atık gazı gibi yerel olarak mevcut çeşitli ısı kaynakları kullanılabilir.

6.2.2.3 Proses yolu: saflaştırılmış asit - ortofosfat çözeltisi

6.2.2.3.1 Saflaştırılmış asidin nötralizasyonu

Bu yolda kullanılan asit saflaştırılmış olduğundan, bu adım, basit asit bazlı bir reaksiyon, 6.2.2.2.2 no'lu maddede tanımlanan prosesle aynı kimyadan oluşmaktadır ancak, herhangi bir kek oluşumu gerçekleşmemektedir ve su ilavesi gerekli olmamaktadır. Nötralizasyon adımı, yaklaşık 5/3'lük bir molar Na/P oranı, bu elementlerin STPP'deki nihai oranı, elde etmek için, hidroksit veya karbonat formunda sodyum oksit eklenmesini içermektedir.

Eklemek için hangi tip sodyum oksidin seçileceği, pazar bulunabilirliğine bağlıdır (bakınız 6.2.2.2.2 no'lu madde). Nötralizasyon, iki adımda kesikli olarak gerçekleştirilmektedir. Birinci adım, ön nötralizasyonda, yaklaşık 1/6'lık bir Na:P molar oranına sahip bir sodyum fosfat çözeltisi elde edilmektedir. Daha sonra, bu çözelti, çözeltinin molar oranının hassas ayarla 1/666 olarak ayarlandığı iki artnötralizasyon reaktöründen birine aktarılmaktadır. Bu işlem, sodyum hidroksit veya fosforik asidin birkaç kez eklenmesiyle gerçekleştirilmektedir. İşlem bir çevrimiçi analizörle sürekli izlenmektedir. Elde edilen ürün, 1/2'lik bir molar oranına sahip monosodyum ve disodyum fosfattan oluşan yoğunlaştırılmış saf sodyum ortofosfattır.

6.2.2.4 Proses yolu: ortofosfat çözeltisi - STPP

6.2.2.4.1 Kalsinasyon

Bu adımda, ortofosfat çözeltisi, ortofosfat katıları elde etmek amacıyla kurutulmaktadır. Bu çöktürmeler, çoklu-yoğuşma elde etmek için ileri işleme tabi tutulmaktadır. Bu adımlar tek bir işlemde gerçekleştirilebilmektedir; diğer proses yapılarında, iki ayrı adım bulunmaktadır. Genellikle, proses sürekli bir prosestir.

STPP imalatına yönelik kalsinasyon prosesinin kimyası, bir MSP molekülü ile iki DSP molekülü harmanının, STPP oluşturmak üzere iki su molekülü veren yoğuşma reaksiyonuna dayanmaktadır. Bu fosfat harmanı, belli bir süre boyunca 300 - 500 °C arasında bir ısıya getirilip, daha sonra yavaşça soğutulduğunda, ürünün tamamı, tripolifosfat formunda olacaktır.

Kalsinasyon adımı, aşağıdaki reaksiyona dayanmaktadır:



Kurutma ve yoğunlaşma adımlarını gerçekleştirmek için bir püskürtme kulesi veya döner fırın kullanılabilir.

Muhtemel STPP tesisi yapıları şöyledir:

- Sıcak ortofosfat çözeltisinin, fırının bir ucuna pompalandığı tekli döner fırın. Fırın boyunca, bir buharlaştırma alanı, kurutma alanı ve kalsinasyon alanı bulunmakta ve çözelti akışı, fırına giren sıcak gaz akışı ile aynı yönde veya bu akışa ters yöndedir. Ortoçözelti, fırından geçerken buharlaşmakta ve yaklaşık yarı yolda, fırının iç yüzeyine yapışarak, önemli sorunlara yol açabilen bir kek meydana getirerek bir risk oluşturmaktadır. Bu risk, yeterli sıcaklık gradyanı korunarak ayrıca, fırın iç geometrisi ile ve yeni ürünün, sirkülasyon yatağı üzerinde tanelendirilmesi ve kalsinasyon alanına taşınabilmesi için mahfaza dışını döven bir çekiç takımı ile en aza indirilmektedir. Tek geçişli ve katı resirkülasyonlu iki yapı bilinmektedir. Fırın, STPP oluşturacak reaksiyonun tam olmasını sağlayan bir yaşlandırma konteyneriyle genişletilebilmektedir.
- Ortoçözeltinin kurutulması için, çözeltinin toz haline gelecek şekilde kurutulmasını sağlayan sıcak gazlarda çözeltinin atomize edildiği ve bunu bir döner fırında kalsinasyon yoluyla kuru sodyum ortofosfatın STPP'ye dönüştürülmesinin izlediği püskürtme kulesi. Fırın, püskürtme kulesinden alınan kuru katılarla beslenmektedir. Ayrıca, burada fırından sonra bir yaşlandırma adımı dahil edilebilmektedir.
- Çözeltinin kurutulduğu ve katıların, kulenin kendisinde çoklu yoğunlaşmasının (kalsinasyon) gerçekleştiği, bunun sonucu olarak, prosesin esas olarak yalnızca bir püskürtme kulesinde tek adımda gerçekleştirildiği püskürtme kulesi. Kule tabanında yüksek sıcaklıklarda uygun kalış süresi, STPP için tam yaşlandırma sağlamaktadır.

STPP tesisinin yapısına bağlı olarak, ince veya kaba tozlar ya da granüler ürün elde edilmektedir. Tekli döner fırınlı yapılar, gerekirse öğütme ve eleme adımlarıyla kendi içeriğinin sirkülasyonunu içerebilmektedir. Çoğu durumda yakıt olarak doğal gaz kullanılmaktadır, bununla beraber yerel olarak mevcut olduklarında ve kullanımları, doğal gaza göre daha uygulanabilir olduğunda diğer yanıcı gazlar kullanılabilir.

Bu kalsinasyon veya atomizasyon/kalsinasyon prosesi adımları ardında siklonlar, gaz akımından artık katıları giderebilmekte ve fluorür içerebilecek baca gazlarını yıkamak için bir yıkayıcı sistemi kullanılmaktadır. Bu yıkayıcı sisteminin yıkama suyu, saflaştırılmış sodyum ortofosfat üretimi için kullanılabilir.

İsteğe bağlı olarak, atık gaz ısı, gelen ortofosfat çözeltisini yoğunlaştırmak için kullanılabilir.

Kalsinasyon, STPP'nin iki kristalografik fazından (I veya II) hangisinin oluşacağını belirleyen değişen sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmektedir. Yüksek sıcaklıkları, daha yüksek I. faz içeriğine yol açmaktadır. Her iki faz da kendi özel uygulama alanlarına sahip olup, esas olarak sonraki uygulamalarda bozulma (slurring)/çözünme sırasında STPP'nin davranışında birbirinden ayrılmaktadır.

Spekt dışı ürün parçaları, katılar olarak ve çözelti aracılığıyla prosese geri verilebilmektedir.

6.2.2.4.2 Soğutma ve hidrasyon

Üç proses seçeneğinde de yaşlandırma adımı, bir soğutma adımı izlemektedir. Bu, bir su soğutmalı döner tambur veya hava akışlı bir soğutucuda gerçekleştirilebilmektedir. Son STPP ürünü yaklaşık 40 – 80 °C sıcaklıkta bulunmaktadır.

Ayrıca, bu proses adımları sırasında veya sonrasında, mineralsizleştirilmiş su ilave edilerek STPP hidrasyonu gerçekleştirilebilmektedir. Hidrasyon, I. faz veya II. faz ürününün bir bölümünün, çok sayıda deterjan uygulamasında STPP performansını iyileştiren (çözmek için artan oran) STPP heksahidrata dönüştürülmesini sağlamaktadır.

6.2.2.4.3 Öğütme ve eleme

Soğutma ve isteğe bağlı hidrasyon adımı sonrasında, çeşitli tane boyları elde etmek için ürün öğütülmekte veya elenmektedir. Öğütülen veya elenen STPP ürünü, pnömatik olarak veya bantlı taşıyıcı ile depolama silolarına ve arkasından, uygun konteynerlere taşınmakta ve torbalanmaktadır. Atmosfere toz yayılmasını önlemek üzere, herhangi bir partikülü tutmak ve toz emisyonu gerekliliklerinin karşılanmasını sağlamak için bir siklon ve torba filtre sistemi kullanılmaktadır.

6.2.3 Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri

Yukarıda analiz edilen proses yollarına göre sodyum tripolifosfat üretim prosesinde oluşan temel çevre boyutları ve kirletici maddeler aşağıda 6.2.3.1, 6.2.3.2 ve 6.2.3.3 no'lu maddede sunulmaktadır.

6.2.3.1 Yeşil asit - ortofosfat çözeltisi

Adı m	Çevre sorunu	Etki
Desülfasyon	Tüketim	Ayırıcılar: fosforik asit ve kalsiyum oksit/hidroksit/fosfat İsteğe bağlı ikincil ayırıcılar: aktif kömür Elektrik enerjisi: mikser ve pompalar
	Atmosferik kirlilik	Atık gazlar: fluorür buharları ve ortofosfat çözeltisi damlacıkları
	Sıvı atık	-
	Katı atık	Alçı (kalsiyum sülfat çökeltisi)
	Gürültü kirliliği	Nicel olarak belirlenmemiştir
Nötralizasyon ve filtrasyon	Tüketim	Ayırıcılar: sülfatı giderilmiş yeşil asit ve sodyum karbonat ve/veya kostik soda İsteğe bağlı ikincil ayırıcılar: katkı maddeleri (köpük önleyici maddeler, kullanılması halinde aktif kömür, filtreleme maddeleri) Elektrik enerjisi: mikser ve pompalar
	Atmosferik kirlilik	Fosfat çözeltisi damlacıkları veya toz partikülleri
	Sıvı atık	-
	Katı atık	Çözünmez fosfat içeriğine sahip kekler, kullanılması halinde aktif kömür için kağıt torbalar, kullanılmış filtre bezi, diğer katkı maddeleri için torbalar
	Gürültü kirliliği	Nicel olarak belirlenmemiştir
Derişim	Tüketim	Ayırıcılar: seyreltik sodyum ortofosfat İkincil ayırıcılar: Enerji: buhar ve elektrik enerjisi veya diğer yerel olarak mevcut ikincil ısı
	Atmosferik kirlilik	
	Sıvı atık	İsteğe bağlı: soğutma suyu
	Katı atık	
	Gürültü kirliliği	Nicel olarak belirlenmemiştir

Tablo 6.3 Çevre boyutları – STPP prosesi: yeşil asit - ortofosfat çözeltisi [93, CEFIC-CEEP, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]

6.2.3.2 Saflaştırılmış asit - ortofosfat çözeltisi

Adım	Çevre sorunu	Etki
Nötralizasyon	Tüketim	Ayıraçlar: saflaştırılmış fosforik asit ve sodyum karbonat ve/veya kostik soda İkinci ayıraçlar ve katkı maddeleri: sodyum nitrat Enerji: - buhar - elektrik enerjisi: mikser ve pompalar
	Atmosferik kirlilik	-
	Sıvı atık	-
	Gürültü kirliliği	Nicel olarak belirlenmemiştir

Tablo 6.4 Çevre boyutları – STPP prosesi: saflaştırılmış asit - ortofosfat çözeltisi [93, CEFIC-EIPPCB, 2005]

6.2.3.3 Ortofosfat çözeltisi - STPP

Adım	Çevre sorunu	Etki
Kalsinasyon (atomizasyon) Yaşlandırma ve soğutma	Tüketim	Ayıraçlar: yoğunlaştırılmış sodyum ortofosfat çözeltisi İkinci ayıraçlar: yükseltgenler (isteğe bağlı) Enerji: doğal gaz veya yakıt ve elektrik enerjisi (fırın, fanlar, pompalar)
	Atmosferik kirlilik	STPP partikülleri, fluorürler, CO ₂ , NO _x , SO _x
	Sıvı atık	İsteğe bağlı: yıkayıcı atığı
	Katı atık	-
	Gürültü kirliliği	Desibel cinsinden nicel olarak belirlenmemiştir
Öğütme ve ambalajlama	Tüketim	Ayıraçlar: sodyum tripolifosfat Elektrik enerjisi: değirmenler, vaukm ve taşıyıcı bantlar/üfleyiciler
	Atmosferik kirlilik	Toz partikülleri
	Sıvı atık	
	Katı atık	Kullanılmış torba filtreler
	Gürültü kirliliği	Desibel cinsinden nicel olarak belirlenmemiştir

Tablo 6.5 Çevre boyutları – STPP prosesi: ortofosfat çözeltisi - kuru STPP [93, CEFIC-CEEP, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]

6.2.3.4 Tüm proses elektrik tüketimi - her iki yol

Yeşil asit yolu ve saflaştırılmış asit yoluna (asit - kuru STPP) göre tüm proses elektrik tüketimi aşağıda Tablo 6.6'da verilmektedir.

Proses yolu	Enerji girdisi	Birim	Aralık
Yeşil asit yolu	Elektrik	kWh/t kuru STPP	160-200
Saflaştırılmış asit yolu	Elektrik	kWh/t kuru STPP	90-180

Tablo 6.6 Yeşil asit yolu ve saflaştırılmış asit yoluna (asit - kuru STPP) göre tüm proses elektrik tüketimi [93, CEFIC-CEEP, 2004]

STPP üretimi ile ilgili girdi ve emisyonlar ise aşağıda verilerin, ortofosfat çözeltisi yolu ve bunu izleyen son proses bölümü, ortofosfat çözeltisi - kuru STPP ürünü yolu olmak üzere isteğe bağlı iki proses yoluna ayrıldığı 6.2.3.5, 6.2.3.6 ve 6.2.3.7 no'lu maddede verilmektedir.

6.2.3.5 Tüketim ve emisyonlar: yeşil asit - ortofosfat çözeltisi

Tüketim	Birim	Aralık	Gaz emisyonlar derişimi
Yeşil fosforik asit	P ₂ O ₅ eşdeğeri, kg/ t kuru STPP	580-605	
NaOH/Na ₂ CO ₃	NaOH eşdeğeri, kg/ t kuru STPP	570-600	
Elektrik	kWh/t kuru STPP	Bakınız Tablo 6.6	
Isı enerjisi/buhar***	GJ/t kuru STPP	1,1-5,1	
Soğutma suyu +	m ³ /t kuru STPP	0-0,5	
Proses suyu +	m ³ /t kuru STPP	0-4	
Diğeri içerikler			
Aktif karbon	kg/t kuru STPP	<1	
Kalsiyum oksit*	kg CaO eşdeğeri / ton kuru STPP	10-26	
Sülfürler		Gizli veri	
Ürün: Sonraki proses kademesine beslenen sodyum ortofosfat çözeltisi			
Emisyonlar			
Katı emisyonları			
Alçı keki (sülfatlar)	kg kuru madde/ ton kuru STPP	40-80	
Diğeri katışık keki	kg kuru madde/ ton kuru STPP	65-150	
Gaz emisyonlar			
CO ₂ **	kg/t kuru STPP	0-335	0 – 765000 mg/Nm ³ _{kuru}
Flor	kg/t kuru STPP	<0,2	4,5 – 20 mg/Nm ³ _{kuru}
Fosfat	kg/t kuru STPP	<0,05	10 – 33 mg/Nm ³ _{kuru}
Sülfürler	kg/t kuru STPP	Nicel olarak belirlenmemiştir	0,8 – 1 mg/Nm ³ _{kuru}
* Proses yoluna bağılı olarak, kalsiyum oksit genellikle, kireçtaşı olarak veya fosfat kayasında girmektedir. ** CO₂ emisyonları, NaOH kullanımının aksine, nötralizasyon maddesi olarak Na₂CO₃ kullanımına bağılıdır. *** Enerji tüketimi doğrudan, hammadde olarak kullanılan yeşil asit derişimi ve ürün olarak elde edilen ortofosfat çözeltisi derişimine bağılı olacaktır, dolayısıyla büyük ölçüde değışmektedir. Soğutma ve proses suyu tüketimine ilişkine + ‘sıfır’ rakamları, bu suların kapalı sistemlerde geri dönüşümü veya gaz yıkayıcılarda ya da STPP üretimiyle ilgili diğeri tesislerde veya entegre tesislerde başka yerde yeniden kullanımına karşılık gelmektedir.			

Tablo 6.7 Tüketim ve emisyon seviyeleri – yeşil asit - ortofosfat çözeltisi [93, CEFIC-CEEP, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]

6.2.3.6 Tüketim ve emisyonlar: saflaştırılmış asit - ortofosfat çözeltisi

Tüketim	Birim	Aralık
Saflaştırılmış fosforik asit	kg P ₂ O ₅ / t kuru STPP	581-588
NaOH/Na ₂ CO ₃	NaOH eşdeğeri, kg/ t kuru STPP	545-550
Elektrik	kWh/t kuru STPP	*
Isı enerjisi/buhar***	GJ/t kuru STPP	0,6-0,8
Ürün: Sonraki proses kademesine beslenen sodyum ortofosfat çözeltisi		
Gaz emisyonlar		
CO ₂ **	kg/t kuru STPP	0-335
* Bakınız yukarıda 6.2.3.4 no’lu madde. ** CO₂ emisyonları, NaOH kullanımının aksine, nötralizasyon maddesi olarak Na₂CO₃ kullanımına bağılıdır. *** Enerji tüketimi doğrudan, hammadde olarak kullanılan saflaştırılmış asit derişimi ve ürün olarak elde edilen ortofosfat çözeltisi derişimine bağılı olacaktır, dolayısıyla büyük ölçüde değışmektedir.		

Tablo 6.8 Tüketim ve emisyon seviyeleri – saflaştırılmış asit - ortofosfat çözeltisi [93, CEFIC- EIPPCB, 2005]

6.2.3.7 Tüketim ve emisyonlar: ortofosfat çözeltisi - kuru STPP

Tüketim	Birim	Aralık	Gaz emisyonlar derişimi
Yukarıdaki proseslerden elde edilen sodyum ortofosfat çözeltisi			
Elektrik	kWh/t kuru STPP	-	
Isı enerjisi***	GJ/t kuru STPP	4,2-7,5	
Soğutma suyu +	m ³ /t kuru STPP	0-50	
Proses suyu +	m ³ /t kuru STPP	0-0,6	
Katkı maddeleri			
Yükseltgen maddeler*	kg/t kuru STPP	<5	
Köpük giderici maddeler, filtre yardımcıları	kg/t kuru STPP	<5	
Gaz emisyonlar			
CO ₂ **	kg/t kuru STPP	250-465	30000 – 200000 mg/Nm ³ _{kuru}
CO	kg/t kuru STPP	1-9,2	300 – 3600 mg/Nm ³ _{kuru}
VOC	kg/t kuru STPP	0-2,4	1 – 2000 mg C/Nm ³ _{kuru}
Flor	kg/t kuru STPP	<0,3	1 – 70 mg/Nm ³ _{kuru}
NO _x	kg/t kuru STPP	<1,1	50 – 250 mg/Nm ³ _{kuru}
SO ₂	kg/t kuru STPP	0,02-0,4	1 – 35 mg/Nm ³ _{kuru}
P ₂ O ₅ damlacıkları ve toz	kg/t kuru STPP	<0,5	30 – 190 mg/Nm ³ _{kuru}
Toz	kg/t kuru STPP	<0,9	5 – 130 mg/Nm ³ _{kuru}
* Sodyum klorat, sodyum nitrat, vb. dahil farklı kimyasallar yükseltgen maddeler olarak kullanılabilir.. **Fiili CO₂ emisyonları, kullanılan yanıcı maddeye bağı olacaktır. Bu tabloda, tüm yanıcı maddeler, doğal gaz eşdeğeri olarak hesaplanan CO₂ emisyonlarına dönüştürülmektedir. *** Enerji tüketimi doğrudan, hammadde olarak kullanılan (önceki proseslerde) ortofosfat çözeltisi derişimine bağı olacaktır ve bu büyük ölçüde değışmektedir. Soğutma ve proses suyu tüketimine işikine + ‘sıfır’ rakamları, bu suların kapalı sistemlerde geri dönüşümü veya gaz yıkayıcılarda ya da STPP üretimiyle ilgili diğeri tesislerde veya entegre tesislerde başka yerde yeniden kullanımına karşılık gelmektedir.. - Bakınız yukarıda 6.2.3.4 no’lu madde. Not: Sulu deşarjın nitelik ve seviyeleri büyük ölçüde, tesis edilmiş olan patentli gaz temizleme (gaz yıkama) sistemlerinin bir fonksiyonudur. Sulu akımlar, genelde entegre tesis su arıtma sistemlerinde arıtılmadan önce sisteme yeniden enjekte edilmektedir (örneğin, yıkayıcılarda proses suyunun geri dönüşümü yoluyla).			

Tablo 6.9 Tüketim ve emisyon seviyeleri – ortofosfat çözeltisi - kuru STPP [93, CEFIC-CEEP, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]

Son olarak, yeşil asit yoluna dayalı ortofosfat ve sonra STPP üretiminden kaynaklanan enerji tüketim ve emisyonların, saflaştırılmış fosforik asit yoluna dayalı STPP üretiminden kaynaklanana benzer olmadığı zira asit saflaştırmasının, bunun sonucunda bu adımla ilgili emisyonların, ikinci prosesin öncülünde gerçekleştiğı, bu nedenle bu dokümanın kapsamı dışında olduğu unutulmamalıdır – bakınız yukarıda 6.2.3.1 - 6.2.3.7 no’lu madde.

6.2.4 Mevcut en iyi tekniklerin (MET) belirlenmesinde dikkate alınacak teknikler

Bu bölümde, doküman kapsamında bulunan sanayilerde yüksek bir çevre koruma düzeyi sağlanması için genelde potansiyel taşıdığı kabul edilen teknikler ortaya konulmaktadır. Yönetim sistemleri, prosese entegre teknikler ve boru sonu önlemleri verilmektedir ve en iyi sonuç arayışında bu üçü arasında belli ölçüde örtüşmeler bulunmaktadır.

Önleme, kontrol, en aza indirme ve geri dönüşüm prosedürlerinin yanı sıra malzemelerin yeniden kullanımı ve enerji değerlendirilmektedir.

Teknikler, IPPC hedeflerini yakalamak için tek tek veya kombinasyonlar şeklinde sunulabilmektedir. Direktif'in Ek IV'ünde, MET belirlenirken dikkate alınacak çok sayıda genel mülhaza sayılmaktadır ve bu bölümde verilen tekniklerde, bu mülhazaların biri veya daha fazlası ele alınacaktır. Mümkün olduğunca, her bir tekniğin anahatlarının verilmesi, tekniklerin karşılaştırmasının sağlanması için standart bir yapı ve Direktif'te verilen MET tanımına göre nesnel bir değerlendirme kullanılmaktadır. Bu bölümün içeriği, tekniklerin kapsayıcı bir listesini oluşturmamaktadır ve MET çerçevesinde eşit derecede mevcut olabilecek veya geliştirilebilecek başka teknikler bulunabilmektedir.

Genellikle, Tablo 6.10'de belirtildiği üzere her bir tekniğin anahatlarını vermek için standart bir yapı kullanılmaktadır.

Dikkate alınan bilgi türü	Dahil edilen bilgi türü
Tanım	Tekniğin teknik tanımı
Elde edilen çevresel yararlar	Elde edilen emisyon değerleri ve verimlilik performansı dahil teknik (proses veya azaltım) ile ele alınacak ana çevresel etki(ler). Tekniğin diğer tekniklere göre çevresel yararları
Çapraz ortam etkileri	Tekniğin uygulanmasının yol açtığı herhangi bir yan etki ve dezavantaj. Tekniğin diğer tekniklere göre çevresel sorunları ile ilgili bilgiler
İşletim verileri	Emisyonlar/atıklar ve tüketim (hammadde, su ve enerji) ile ilgili performans verileri Güvenlik boyutları, tekniğin işletimsel kısıtları, çıktı kalitesi, vb. dahil tekniğin işletilmesi, bakımı ve kontrolü ile ilgili diğer yararlı bilgiler
Uygulanabilirlik	Tekniğin uygulanması ve iyileştirilmesindeki faktörlerin (örneğin, alan kullanılabilirliği, prosese özgü olma durumu) dikkate alınması
Ekonomik etkenler	Maliyet (yatırım ve işletme) ve herhangi bir olası tasarruf (örneğin, azaltılmış hammadde tüketimi, atık ücretleri) ayrıca, tekniğin kapasitesiyle ilgili bilgiler
Uygulamanın arkasındaki itici güç	Tekniğin uygulanma nedenleri (örneğin, diğer mevzuat, üretim kalitesi iyileştirmesi)
Örnek tesisler	Tekniğin kullanıldığının bildirildiği tesis referansı
Referans literatür	Teknikle ilgili daha ayrıntılı bilgi ile ilgili literatür

Tablo 6.10 Bu bölümde tanımlanan her bir teknikle ilgili bilgi dağılımı

Bu bölümde aynı zamanda, işletmecilerin tasarım, yapım, bakım, işletim ve devre dışı bırakma konularını sistematik olarak ortaya konulabilir bir şekilde ele almak için kullanabilecekleri IPPC tesisleri aracı olan Çevre Yönetim Sistemi (ÇYS) ile ilgili temel bilgilerin sunulduğu 8.9 no'lu maddeye atıf yapılmaktadır.

Genel olarak kimya sanayisi için geçerli olan, Kimya Sektöründeki Ortak Atıksu ve Atık Gaz İşlem/Yönetim Sistemleri MET-REF'te tanımlanan teknikler bu bölümde verilmemektedir (bakınız CWW MET-REF).

6.2.4.1 Yeşil asit ön işlemleri, nötralizasyonu ve saflaştırması

Tanım

Yeşil asit saflaştırma adımı, katı emisyonlarının oluşmasından dolayı en büyük çevresel etkiye sahip olan adım olarak nitelendirilmektedir.

Söz konusu katı emisyonları kaçınılmaz olarak, herhangi saflaştırılmış fosforik asit (fosfat kayasından üretilmektedir) - fosfat ürünleri yolunda muhtemel farklı formlarda meydana gelmektedir. Emisyonların miktarı ve niteliği, ilk olarak, fosfat kayasının kalitesi ve niteliğine (katışkı seviyesi) ve kayadan fosfat ürünlerine giden yola bağlı olmaktadır. Bu dokümanla ilgili olarak, STPP'nin doğrudan yeşil asitten üretildiği yolda (bakınız 6.2.1.1.1 no'lu madde), katı emisyonları, STPP üretim tesisinde üretilecek ve yönetilecek, hammadde olarak saflaştırılmış fosforik asit kullanılan yolda ise (bakınız 6.2.1.1.2 no'lu madde), emisyonlar saflaştırılmış fosforik asit üretim tesisi öncülünde üretilecektir.

Bununla beraber, saflaştırılmış fosforik asitten deterjan STPP'si üretimine ilişkin yol, yeşil asit saflaştırma adımını içermediğinden (bu yolda saflaştırma işlemi öncülde gerçekleştirilmekte, ilişkili katı emisyonları, bu öncül adımda oluşmaktadır ve bu dokümanın kapsamı dışındadır), deterjan STPP'si üretimi için iki yolun tam olarak karşılaştırması (bakınız 6.2.1.1.1 ve 6.2.1.1.2 no'lu madde) ve bu dokümanda bu yollarla ilgili genel çevresel etkinin değerlendirmesi yapılamamaktadır.

Bu nedenle, burada yalnızca, katışkıların giderimiye sonuçlanan, desülfasyon yoluyla yeşil asit ön işlemleri ve yeşil asidin NaOH/Na₂CO₃ nötralizasyonu ile ilgili yola yer verilmektedir (bakınız Şekil 6.1).

Nötralizasyon adımı, ön işleme tabi tutulan yeşil aside sodyum hidroksit. veya sodyum karbonat ilavesini içermektedir (bakınız 6.2.2.2.2 no'lu madde). Nötralizasyon/çöktürme, hem P₂O₅ elde etmek hem katışkıları gidermek için birkaç adımda gerçekleştirilmektedir. Genellikle %20'nin altında P₂O₅ ve değişken flor içeriğine sahip olarak nihai olarak elde edilen filtre kekleri, çözünmez metal fosfatları ve karmaşık metal flor bileşiklerinden oluşmaktadır. Bu artık genellikle, saflaştırma adımıyla elde edilen alçıyla birlikte dekantasyon havuzlarına verilmektedir.

Katı emisyonları, sülfat keki (alçı) ve diğer katışkıları içeren çökeltme keklerinden oluşmaktadır. Saflaştırma adımıyla üretilen kek miktarı, yeşil fosforik asitteki katışkı miktarı ve çökeltme bölümünün yapısına (proses adımı sayısı, bu adımlardaki pH ve asit derişimleri) bağlıdır. Belli bir yeşil asit veya çeşitli sınıflardaki fosforik asit karışımını ele almak için her tesisin kendi özel patentli yöntemleri bulunmaktadır.

Elde edilen filtrat, bir başka ifadeyle sodyum ortofosfat çözeltisi, arıtmaya (clarification) ve daha sonra derişime verilmektedir.

Bu adımdaki gaz emisyonlar, saflaştırma tesisindeki çeşitli reaksiyon kaplarının havalandırma/egzoz gazlarından oluşmaktadır (bakınız Şekil 6.3). Bu atık gazlar, gaz yakıyıcılarında temizlenmektedir.

Elde edilen çevresel yararlar

Deterjan sınıfı STPP üretimine ilişkin yeşil asit yolu (6.2.1.1.1 no'lu maddedeki gibi), saflaştırma ve nötralizasyon adımlarını entegre etme ve asidi, deterjan sınıfı ürün için gerekenin üzerindeki bir seviyede saflaştırmama avantajına sahiptir, bunun sonucunda, bu yolda, fosfat kayasından deterjana giden süreçte genel çevresel etki optimize edilmektedir.

Bununla beraber, saflaştırılmış asitten STPP üretiminin izlediği asit saflaştırmasından oluşan yol ile doğrudan karşılaştırma (6.2.1.1.2 no'lu madde) yapılamamaktadır zira bir taraftan, saflaştırma prosesi çok değişik çevresel etkilere sahip olabilirken, diğer taraftan bu dokümanın kapsamında yer almamaktadır.

Çapraz ortam etkileri

Yeşil fosforik asidin sülfat içeriği, bazı durumlarda ve uygun proses tasarımı ve kontrolüne tabi olarak, yapı malzemesi olarak kullanılabilen alçıya dönüştürülmektedir. Yeşil asitten özütlenen diğer katışkılar, aynı zamanda katı atık olan çöktirilerdir.

İşletim verileri

Tablo 6.3 - Tablo 6.9'da verilen verilere bakınız.

Uygulanabilirlik

Yeşil asit yolu ile deterjan sınıfı STPP üreten tesislere uygulanabilir.

Ekonomik etkenler

Veri sunulmamıştır.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Üretilen STPP'nin kalitesi.

Örnek tesisler

İspanya Huelva'da bulunan iki deterjan sınıfı STPP tesisi
Hollanda Vlissingen'de bulunan bir deterjan sınıfı STPP tesisi

Referans literatür

[93, CEFIC-CEEP, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005].

6.2.4.2 Sodyum ortofosfat çözeltisinin derişimi

Tanım

Yerinde katışksız enerji kaynaklarının kullanıldığı ve diğer proseslerden kaynaklanan ısının geri dönüşümünün gerçekleştirilmediği durumlarda, ikinci en büyük çevresel etki, ortofosfat çözeltisi derişimi adımıyla ilgili olmaktadır. Burada, en büyük farklar, enerji tüketimi konusunda oluşmaktadır.

Derişim adımı, bir ikincil ısı kaynağı ve tek, çift veya üç işlemli evaporatörler, en enerji etkindir, ile gerçekleştirilebilmektedir. Yerel olarak mevcut atık ısının kullanılması, enerji tüketiminin çok düşük seviyede tutulması konusunda avantajlı olmaktadır.

Tablo 6.11'de, ortofosfat çözeltisinin derişim adımıyla ilgili kullanılabilir tekniklerin özellikleri verilmektedir.

Değerlendirilecek konu		Çift işlemlili evaporatör	Üç işlemlili evaporatör	Diğer yerel olarak mevcut ikincil ısı kaynağı
Malzeme tüketimi	Hammadde	Otofosfat çözeltisi	Otofosfat çözeltisi (%18 – 19 P ₂ O ₅)	Otofosfat çözeltisi (%18 – 19 P ₂ O ₅)
	Buhar	0,70 - 0,75 kg/kg buharlaştırılmış su	0,56 - 0,60 kg/kg buharlaştırılmış su	Yok (diğer yerel olarak mevcut atık ısı kullanılıyor)
	Hava	-		
Enerji	Enerji verimliliği	Orta - yüksek	Yüksek	Çok yüksek
Çevre boyutları	Atmosferik kirlilik	Dumanlar (bazı su buharı kaçıışı) Kontamine soğutma suyu	Dumanlar -	Yok
	Sıvı atık	-	-	-
	Gürültü kirliliği	-	-	-
	Katı atık	-	-	-
Son ürün kalitesi üzerindeki etki				
Maliyetler	Yatırımlar	Orta - yüksek	Yüksek	Orta - yüksek
	İşletme maliyetleri	Orta - düşük	Düşük	Düşük
	Toplam	Orta - yüksek	Yüksek	Orta
Önceki deneyim	Pazarda bulunduğu yıl sayısı			>30
	Uygulama sayısı	1	2	1

Tablo 6.11 Ortofosfat çözeltisi derişimi adımı için mevcut teknikler [93, CEFIC-CEEP, 2004]

Derişim adımında gereken enerji miktarı, ortofosfat çözeltisinin derişimine bağlıdır (bakınız 6.2.2.2.3 no'lu madde).

Buharlı/vakumlu evaporatör kullanılması halinde seçim paralel bir akış sistemi, ters akış sistemi veya bu ikisinin bir kombinasyonu yönünde olabilmektedir. Paralel akış sistemi düzenlemesinde, çözelti bir evaporatörden diğerine buharla aynı yönde geçmektedir. Bunun avantajı, çeşitli evaporatörlerdeki basınç arttığından, çözeltinin bir evaporatörden diğerine cazibe ile akmasıdır.

Dezavantajı ise, en zayıf (basınç) ve en soğuk (sıcak) buharın, en yoğunlaştırılmış çözeltiyi buharlaştırmak durumunda olması, bu nedenle, uygun ısı transferi için yeterli sıcaklık artışını elde etmek üzere her bir evaporatör için daha büyük bir vakuma ihtiyaç duyulmasıdır. Derişim adımında dolaylı buhar temasından elde edilen saf kondensatlar, buhar üretmek için kullanılabilir. Bu yapı, prosesin su dengesinin optimize edilmesi gerektiğinde istenebilir. Alternatif olarak, ortofosfat çözeltisini yoğunlaştırmak için, yerel olarak mevcut bir ikincil ısı kaynağı kullanılabilir.

Çözeltinin yoğunlaştırılması için diğer yerel olarak mevcut ısının kullanılması ile kondensat elde edilmemekte, tesis tüketilen enerji bakımından optimize edilse dahi, belirgin su tüketimi söz konusu olmaktadır. Mevcut iki seçenek arasındaki seçim, yerel koşullara bağlı olacaktır.

Elde edilen çevresel yararlar

Sodyum ortofosfat çözeltisinin derişimi için gerekli enerjinin en aza indirilmesi, bunun sonucunda, yakıtların yakılmasından kaynaklanan gaz emisyonlarının azaltılması.

Çapraz ortam etkileri

Herhangi bir yan etki bildirilmemiştir.

İşletim verileri

Tablo 6.11'deki gibidir. Ayrıca, Tablo 6.3 - Tablo 6.9'da verilen verilere bakınız.

Uygulanabilirlik

Değişen derecelerde, bu teknik, STPP üreten tesisler için uygulanabilir (bakınız yukarıda Tablo 6.11'de verilen uygulama sayısı).

Ekonomik etkenler

Tablo 6.11'de verilen verilere bakınız

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Sodyum ortofosfat çözeltisinin enerji etkin derişimi.

Örnek tesisler

İspanya Huelva'da bulunan iki deterjan sınıfı STPP tesisi
Hollanda Vlissingen'de bulunan bir deterjan sınıfı STPP tesisi

Referans literatür

[93, CEFIC-CEEP, 2004].

6.2.4.3 Sodyum tripolifosfat kalsinasyonu

Tanım

Bu adımda, ortofosfat çözeltisi, ortofosfat katıları elde etmek amacıyla kurutulmaktadır. Bu çözelti, çoklu-yoğuşma elde etmek için ileri işleme tabi tutulmaktadır (bakınız 6.2.2.4.1 no'lu madde). Bu işlemler, tek bir adımda (püskürtme kulesi veya döner fırın) gerçekleştirilebilmektedir; diğer proses yapılarında, iki ayrı adım bulunmaktadır (püskürtme kulesi ve döner fırın). Kalsinasyon adımı tüketicilen enerji miktarı, gelen yoğunlaşmış ortofosfat çözeltisinin derişimi ve istenen özelliklerde ürün elde etmek için gereken sıcaklığa bağlıdır.

Geriye kalan suyun buharlaştırılması artı fiili çoklu-yoğuşma için enerji tüketimi, kalsinasyon adımının başlıca enerji tüketen bölümleridir. STPP'nin üretildiği ortalama sıcaklık ve STPP tesisi yapısındaki ısı kayıpları, fiili enerji tüketimindeki ana değişiklik kaynaklarıdır. Atık gazdaki toz partikülleri (bakınız 6.2.4.4 no'lu madde), bu adımdaki ana emisyonlardır.

Elde edilen çevresel yararlar

STPP kalsinasyonları için gerekli enerjinin en aza indirilmesi, bunun sonucunda, yakıtların yakılmasından kaynaklanan gaz emisyonlarının azaltılması.

Çapraz ortam etkileri

Atık gazdaki artık fluorür miktarı, bu adımdaki emisyonları oluşturmaktadır.

İşletim verileri

6.2.2.4.1 no'lu maddeye ve Tablo 6.3 - Tablo 6.9'da verilen verilere bakınız.

Uygulanabilirlik

Değişen derecelerde, STPP tesisi konfigürasyonuna bağlı olarak, bu teknik, STPP üreten tesisler için uygulanabilir.

Ekonomik etkenler

Veri sunulmamıştır.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Son uygulamalarda kullanılan STPP ürününün kalitesi.

Örnek tesisler

Yukarıda Tablo 6.2’de listelenen STPP tesisleri.

Referans literatür

[93, CEFIC-CEEP, 2004].

6.2.4.4 Atmosferik emisyonların kontrol edilmesi için mevcut teknikler

Bu bölüm, STPP imalat tesislerinden kaynaklanan atmosferik emisyonları kontrol etmek ve en aza indirmek için mevcut tekniklerin kısa teknik-ekonomik değerlendirmesini içermektedir. Ayrıca, Kimya Sektöründeki Ortak Atıksu ve Atık Gaz İşlem/Yönetim Sistemleri (CWW) MET-REF’te yer alan bilgilere bakınız.

Tablo 6.12’de, STPP tesislerinde kullanılan emisyon azaltma yöntemlerinin özellikleri verilmektedir.

Teknik	Avantajları	Dezavantajları	Maliyet analizi	Görüşler
Siklonlar*	Orta derecede basınç kayıpları. Büyük alan ihtiyacının olmaması. Yüksek toz yükleri ve yüksek basınç ve sıcaklık koşullarında çalışabilme. Geniş bir malzeme yelpazesinde kullanılabilirlik.	3 mikrondan küçük (<%25) partiküller için düşük filtreleme verimliliği; aşındırıcı partiküllerde sorunlarla karşılaşılabilir.	Bakım dahil düşük yatırım ve işletme maliyetleri	Bu teknik, büyük partiküllerin giderilmesi amacıyla, genelde diğer, daha maliyetli ve karmaşık saflaştırma sistemlerinin öncülünde kullanılmaktadır.
Gaz yıkayıcı*	Yüksek performanslı partikül giderimi	Orta veya yüksek enerji ve değişen derecelerde su tüketimi	CWW MET-REF’e bakınız	Islak yıkayıcılar veya gaz yıkayıcılar, doğal ya da basınçlı hava çekişli tiptir. Basınçlı hava çekişli tip olanlar daha fazla enerji tüketmektedir.
Torba filtre*	Partikül giderim verimliliği >%99. Kuru işletimi.	Basınç kayıplarından dolayı yüksek enerji tüketimi; filtrasyon adımı öncülünde gaz soğutma sistemleri ihtiyacı (maksimum sıcaklıklar 200 – 250 °C).	Gerekli torbaların düzenli değişimi. İlave ekipman gerektirmeyen basit tasarım veya uygulamalar için düşük yatırım maliyetleri.	Bakım maliyetleri (torba onarımı ve değişimi). Maliyetler, yardımcı ekipman (gaz soğutucu, yıkayıcılar, vb.) gereksinimine bağlıdır.

*Bakınız 8.2.3.7 no’lu madde.

Tablo 6.12 STPP tesislerinde kullanılan emisyon azaltma tekniklerinin özellikleri [93, CEFIC-CEEP, 2004]

Tanım**Siklon**

Bu ekipmanın işletim prensibi, partikülleri gaz akımından ayırmak için bunlar üzerinde çalışan santrifüj kuvveti başta olmak üzere, çeşitli mekanik etki tiplerinin kullanımına dayanmaktadır. Etki, geometri ve alım tipi ile elde edilmekte, bu tip sistemlerde genellikle görülen akış paternleriyle sonuçlanmaktadır. Siklonlar, toplanan toz çıkışına doğru konikleşen silindirik odadan oluşmaktadır. Siklonlar, konvansiyonel veya yüksek verimlilikli üniteler olabilmektedir. Yüksek verimlilikli üniteler, daha küçük çaplıdır, dolayısıyla daha büyük bir santrifüj etkisi elde etmektedir. Nihai seçim, hem teknik hem ekonomik boyutlar göz önüne alınarak yapılmalıdır zira yüksek verimlilikli üniteler daha yüksek enerji tüketimini beraberinde getiren daha yüksek basınç kayıplarına sahiptir.

Siklonlar, yaygın olarak kullanılmaktadır ve normalde, daha büyük partikülleri gideren daha etkin bir başka sisteme bağlı olup, bu büyük partiküllerin ana saflaştırma ekipmanına akışını azaltmaktadır.

Siklonlar, 2 - 3 mikronun altındaki tane boylarında verimlilik en fazla %25 olsa da 10 mikronun üzerindeki partikülleri %90 maksimum verimlilikle ayırabilmektedir.

Gaz yıkayıcı

Islak gaz yıkayıcılar, toz ve sisi toplamak için bir sıvının (genellikle su) kullanıldığı cihaz tipleridir. Partikülleri yakalamak için sıvı, damlacıkları partiküllerin çoğunu tutan bir sis oluşturan gaz akımına püskürtülmektedir. Tasarım ve işletim koşullarına bağlı olarak, bu yıkayıcılar, hem kaba hem ince partikülleri tutacak şekilde adapte edilebilmektedir. İşletim prosesi, iki farklı adımdan oluşmaktadır: sisin oluştuğu ve toz yüklü gaz akışının bu sisle temas ettiği temas adımı; sis ve toz partiküllerinin atalet veya darbe ile temiz gazdan ayrıldığı, toplanan partikülleri (tutunum) ayırma adımı.

Basitlik ve esnekliklerinden dolayı ventüri yıkayıcılar, bu sanayide en yaygın kullanılan tiptir. Mevcut tasarımlar, gazın ventüri kontaktöründen aşağı akışına dayanmaktadır. Bunlar, görece çözünür gazlar için gaz absorberleri olarak faydalı olmaktadır. Diğer az enerji tüketen yıkayıcı tipleri de kullanılmaktadır.

Torba filtre

Partiküllerin bir torbada tutulması konusundaki verimlilik, yeterli filtre seçimine bağlıdır. Genelde, torba filtreler, yeterli yapı ile desteklenen filtre ortamından (torbalar) oluşan bir duvarla birlikte bir boru dizisinden oluşmaktadır. Tertibat, bir bunker şekilli toplayıcıda tabanda sonlanan bir silindirik veya paralel borulu oda içermektedir. İşleme tabi tutulacak gaz akımı, partiküllerin yüzeyde tutularak, kademeli olarak, tutma verimliliğini iyileştiren ancak basınç düşümünü artıran bir kalınlığa ulaştığı filtre ortamından geçmektedir. Filtreler düzenli olarak, mekanik yollarla (titreşim, vurma) veya sürekli ya da ani olarak ters yönde resirküle edilen hava ile temizlenmektedir. Filtreleme malzemesi seçiminde, gazların bileşimi ve sıcaklığı, partiküllerin niteliği ve boyu, gereken toz giderme verimliliği ve prosesin ekonomik boyutları dikkate alınmalıdır. Yüksek gaz sıcaklıkları sık sık bir gaz soğutma sisteminin kullanılmasını gerektirmektedir zira bu torba filtrelerin dayanabileceği maksimum sıcaklık, 250 °C'nin üzerine nadiren çıkmaktadır.

Filtreleme malzemesi seçimi, teknik ve ekonomik bakımdan zorunlu bir faktördür. Bu malzeme, ekipmanın toplam maliyetinin 5 - 20'sini oluşturabilmektedir. Ayrıca, torbaların onarım ve değişimi, işletme maliyetinin ana kalemlerinden biridir. Torba filtreler, %99'un üzerinde partikül tutma verimliliğine ulaşabilmektedir. Torba filtreler için ulaşılabilir emisyon aralıkları, 20 mg/m³'ün altındadır. Bazı uygulamalar, bu değerin çok daha altında seviyelere ulaşmaktadır.

Elde edilen çevresel yararlar

STPP üretiminden kaynaklanan toz emisyonlarının azaltılması.

Çapraz ortam etkileri

Islak gaz yıkayıcılar kullanıldığında, atıksular üretilebilmektedir. Bununla beraber, bazı yapılar, örneğin atıksu sodyum ortofosfat saflaştırma adımıyla yeniden kullanılarak veya derişim adımıyla yoğunlaşma ile elde edilen görece temiz su toplanarak, atıksu üretimi söz konusu olmamaktadır.

İşletim verileri

Yukarıda Tablo 6.12'de verilenlerin dışında herhangi bir başka veri sunulmamıştır.

Uygulanabilirlik

Bu teknik, STPP üreten tesisler için uygulanabilir.

Ekonomik etkenler

Tablo 6.12'de verilen verilere bakınız Ayrıca, Tablo 6.3 - Tablo 6.9'da verilen verilere bakınız.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Çevrenin korunması ve STPP tozunun geri kazanımı.

Örnek tesisler

Yukarıda Tablo 6.2’de listelenen STPP tesisleri.

Referans literatür

[93, CEFIC-CEEP, 2004].

6.3 Gıda fosfatları

6.3.1 Genel bilgiler

Birkaç nedenle, gıda fosfatları bu bölümde kısaca ele alınmaktadır ancak, sodyum tripolifosfat, STPP, aynı zamanda Avrupa’da üretilen en büyük hacimli gıda fosfatı olduğundan, gıda fosfatları üretimi (insan tüketimi için gıda veya farmasötik içerik fosfatları) geniş bir şekilde 6.2 no’lu maddede ele alınmaktadır.

Gıda fosfatları, saflaştırılmış fosforik asit veya termal yollu saf fosforik asitten üretilen maddelerin çok büyük bir ailesidir.

Bu nedenle, hammadde seçimi ve inorganik fosfat grubu içindeki genel ilişki bakımından (bakınız Şekil 6.1), gıda fosfatlarının, hem deterjan fosfatları hem yem fosfatlarıyla belirgin bağlarının olduğu kabul edilebilir.

Ana temsilcisi, gıda sınıfı sodyum tripolifosfat ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) dışında, tüm diğer gıda fosfatı ürünleri, küçük hacimli ürünler olup, bu dokümanın kapsamına dahil edilecek kadar büyük hacimli ürünler değildir. Gıda fosfatları ailesi, diğer birçokları arasında, [6, CEFIC, 2002] şunları içermektedir:

- Tripotasyum fosfat, K_3PO_4 – potasyum karbonat ve/veya hidroksitle nötralizasyon ve kurutma yoluyla üretilen, bir fosforik asit potasyum tuzu.
- Trisodyum fosfat, Na_3PO_4 – sodyum karbonat ve/veya hidroksitle nötralizasyon ve kurutma yoluyla üretilen, bir fosforik asit sodyum tuzu.
- Monopotasyum fosfat, KH_2PO_4 – potasyum hidroksit/karbonatla kısmi nötralizasyon ve kristalleştirme yoluyla üretilen, bir fosforik asit potasyum tuzu.
- Dipotasyum fosfat, K_2HPO_4 – potasyum karbonat ve/veya hidroksitle kısmi nötralizasyon ve kurutma yoluyla üretilen, bir fosforik asit potasyum tuzu.
- Dikalsiyum fosfat, CaHPO_4 – kalsiyum hidroksitle nötralizasyon ve kurutma yoluyla üretilen, bir fosforik asit kalsiyum tuzu.
- Trikalsiyum fosfat, $\text{Ca}_3\text{OH}(\text{PO}_4)_3$ – kalsiyum hidroksitle nötralizasyon ve kurutma yoluyla üretilen, bir fosforik asit kalsiyum tuzu.
- Monomagnezyum fosfat, $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ – magnezyum oksit/karbonatla kısmi nötralizasyon ve kurutma yoluyla üretilen, bir fosforik asit magnezyum tuzu.
- Trisodyum difosfat, $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7\text{H}_2\text{O}$ – sodyum difosfat karışımlarının hidrasyonu yoluyla üretilen bir trisodyum tuzu.

Deterjan, gıda ve yem fosfatları, benzer hammadde bazı kullandığı ve bu bölüm kapsamında bulunan gübre dışı sınıf inorganik fosfatlarla aynı kategoriye girdiğinden (bakınız 6.1 no’lu madde ve Şekil 6.1), bu kısım, deterjan fosfatları (bu inorganik fosfat grupları, aynı ana ürünü, sodyum tripolifosfatı, paylaştığı için) ile ilgili 6.2 no’lu madde ve yem fosfatları (bu gruplar, aynı hammaddeyi, saflaştırılmış gübre dışı sınıf yaş fosforik asidi, paylaştığı için) ile ilgili 6.4 no’lu madde ile birlikte okunmalıdır.

6.3.2 Uygulanan proses ve teknikler

Gıda sınıfı STPP'nin üretim prosesi, prensipte, saflaştırılmış asit yoluyla deterjan sınıfı STPP üretim prosesiyle aynı olduğundan, yukarıda 6.2 no'lu madde kapsamında yer almaktadır.

6.3.3 Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri

Bakınız yukarıda 6.2 no'lu madde.

6.3.4 Mevcut en iyi tekniklerin (MET) belirlenmesinde dikkate alınacak teknikler

“Mevcut en iyi tekniklerin (MET) belirlenmesinde dikkate alınacak teknikler” bölümü ve içeriğinin anlaşılması ile ilgili bir giriş için, 6.2.4 no'lu maddeye bakınız.

6.3.4.1 Gıda fosfatları üretimi için hammadde seçimi

Tanım

Kısmen saflaştırılmış yaş fosforik asitten (kimyasal saflaştırma) üretilen deterjan sınıfı fosfat STPP ve esas olarak tamamen saflaştırılmış yaş fosforik asitten (çözücüyle özütlemeyi içermektedir) üretilen yem sınıfı fosfat DCP'ye (bakınız aşağıda 6.4 no'lu madde), gıda sınıfı fosfatlar, tamamen saflaştırılmış gübre dışı sınıf yaş fosforik asit veya termal sınıf saf, arsenik içermeyen fosforik asit kullanılarak üretilen tek inorganik fosfat ailesidir.

Hammadde olarak kullanılan gıda sınıfı fosforik asidin tipi ve saflığı, gıda sınıfı son fosfat ürününün kalitesi üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Herhangi bir ardıl saflaştırma adımında giderilmediklerinden hammaddelerin katışkı, ağır metal ve flor içermesi önlenmelidir. Bu nedenle, ilk önce, tamamen saflaştırılmış gübre dışı sınıf yaş fosforik asit ile saf, arsenik içermeyen termik sınıf fosforik asit arasında bir ön seçim (bakınız Şekil 6.1) yapılması gerekmektedir.

Bu yüksek saflıktaki iki asit, küresel pazar emtia hammaddesidir ve genelde, gıda sınıfı fosfat tesisi öncülüde üretilmektedir. Bununla beraber, bazı durumlarda, bunlar gıda fosfatı üretim tesisinde üretilmektedir.

Bununla beraber, ekonomik boyutlara istinaden, tamamen saflaştırılmış gübre dışı sınıf yaş fosforik asit, inorganik gıda fosfatlarının üretimi için genelde en yaygın kullanılan hammaddedir. Bazı yerlerde ve özel durumlarda, saf termal sınıf fosforik asit kullanımı, özellikle inorganik gıda sınıfı fosfat ürünlerinin en yüksek kalite gereksinimleri karşılanmak durumunda olduğunda, hala uygun seçenek olarak durabilmektedir.

Elde edilen çevresel yararlar

Saflaştırılmış gübre dışı sınıf yaş fosforik asit veya saf termal sınıf fosforik asit arasında seçim yapmanın ve bunları kullanmanın, asidin gıda sınıfı fosfat ürünleri için gerekenden daha yüksek seviyede saflaştırılmaması avantajını sunmakta, bunun sonucunda, fosfat kayasından gıda fosfatına giden süreçte çevre üzerindeki genel etki en aza indirilmektedir.

Çapraz ortam etkileri

Elemental fosfordan termal sınıf fosforik asit bazlı gıda fosfatları üretimi, elemental fosfor üretimi, termik sınıf fosforik asit öncülü ve gıda sınıfı fosfat üretim tesisi için büyük miktarlarda enerjiye ihtiyaç duyulmasını içermektedir. Saflaştırılmış yaş fosforik asit bazlı gıda fosfatları üretimi ise, büyük miktarlarda fosfoalçı üretimini ve genelde gıda sınıfı fosfat prosesi öncülü ancak bazı durumlarda aynı üretim tesisinde asit saflaştırma kademesinde üretilen diğer katı atıkları içermektedir.

İşletim verileri

Ayrıntılı veri sunulmamıştır. Ancak, bu teknik belli ölçüde tüm inorganik fosfat sektörünün karakteristiğini oluşturduğundan yukarıda 6.2 no'lu madde ile aşağıda 6.4 no'lu maddeye bakınız.

Uygulanabilirlik

Saflaştırılmış yaş fosforik asit veya saf termal sınıf fosforik asit kullanan ve kaliteli inorganik fosfat ürünleri üreten gıda sınıfı fosfat tesisleri için uygulanabilir.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Fosfatların üretiminin, fosfat kayası hammaddesinden başlayarak, fosforik asit ara ürününde devam eden ve gıda sınıf fosfat ürününde sona eren tüm işlem zincirinde çevre üzerindeki etkisinin en aza indirilmesi.

Gıda sınıfı fosfat ürünlerinin en yüksek kalite gereksinimleri.

Örnek tesisler

İspanya Huelva gıda sınıfı fosfat tesisi (saflaştırılmış yaş fosforik aside dayalı) Belçika

Engis gıda sınıfı fosfat tesisi (saflaştırılmış yaş fosforik aside dayalı)

Hollanda Vlissingen gıda sınıfı fosfat tesisi (saf termik aside dayalı) AB'deki diğer gıda sınıfı fosfat tesisleri, gıda sınıfı fosfat üretim tesisleri dışından temin edilen saflaştırılmış yaş fosforik asit veya saf termik aside dayanmaktadır.

Referans literatür

[65, CEFIC-IFP, 2004], [79, BIPROK WAS, 1985-1995], [84, A. Davister, 1981], [93, CEFIC-CEEP, 2004], [101, RIZA, 2000], [102, UNIDO, 1980], [85, EIPPCB, 2004-2005].

6.4 Yem fosfatları

6.4.1 Genel bilgiler

6.4.1.1 Giriş

İnorganik yem fosfatları, fosfat kayasından elde edilen fosfor $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ veya saflaştırılmış fosforik asit içeren bileşiklerden oluşmaktadır. Fosfatın mineral katyonlarla reaksiyonuyla, farklı yem amaçlarıyla çok çeşitli fosfatlar üretilmektedir. Hayvan yemi için en yaygın kullanılan fosfatlar, kalsiyum fosfatlar - bu grupta ana ürün, dikalsiyum fosfattır - ayrıca, magnezyum fosfatları, sodyum fosfatları, amonyum fosfatları ve kombinasyon fosfatlarıdır [6, CEFIC, 2002].

Bu bölümde, yem fosfatları üretimine ilişkin 11 farklı endüstriyel proses ele alınmaktadır. Her bir ürün için, ayrıntılı bir proses tanımı sunulmaktadır. Bununla beraber, tüketim ve emisyon seviyeleri yalnızca, iki farklı prosesle üretilen dikalsiyum fosfat (DCP) için verilmektedir. Bunun nedeni, fosforik asit yoluyla çok sayıda farklı inorganik yem fosfatı üretilmesi, dolayısıyla tek tek her bir fosfat ürünü için emisyonların ele alınması halinde bu dokümanın çok ayrıntılı hale gelecek olmasıdır. Diğer taraftan, dikalsiyum fosfat, en yüksek üretim miktarı ile nitelendirilmektedir, bu nedenle, fosfat üretim tesisi emisyonlarının gösterilmesinde iyi bir referans ürün olmaktadır [65, CEFIC-IFP, 2004].

İnorganik fosfatlarla ilgili genel bir giriş için yukarıda 6.1 no'lu maddeye bakınız.

6.4.1.2 Fosfor - hayvan beslenmesi için hayati bir kaynak

Fosfor, hayvan beslenmesinde en önemli minerallerden biridir [65, CEFIC-IFP, 2004]. Hayvan vücudunda kalsiyumdan sonra en bol bulunan ikinci element olup, fosforun %80'i kemik ve dişlerde, geri kalan bölümü ise vücut sıvıları ve yumuşak dokuda bulunmaktadır. Fosfor, metabolizma açısından kilit rol oynamaktadır ve herhangi bir başka mineralden daha fazla fizyolojik işlevlere sahiptir. Bu işlevler aşağıda belirtilenler gibi, metabolizmayla ilgili büyük süreçleri içermektedir:

- İskelet dokusunun gelişimi ve korunması
- Osmos basıncı ve asit baz dengesinin korunması
- Enerji kullanımı ve transferi
- Protein sentezi, yağ asitlerinin taşınması, amino asit değişimi
- Büyüme ve hücre farklılaşması
- İştah kontrolü, yem kullanım verimliliği ve üreyebilme

Uygun hayvan sağlığı ve verimliliğinin elde edilmesi için yeterli fosfor temini zorunludur. Yeterli fosfor temini olmadan, hayvan fosfor yoksunluğu çekecek, bunun değişik sonuçları olacak ama her durumda hayvanın fiziksel sağlığı ayrıca, ekonomik performansı etkilenecektir.

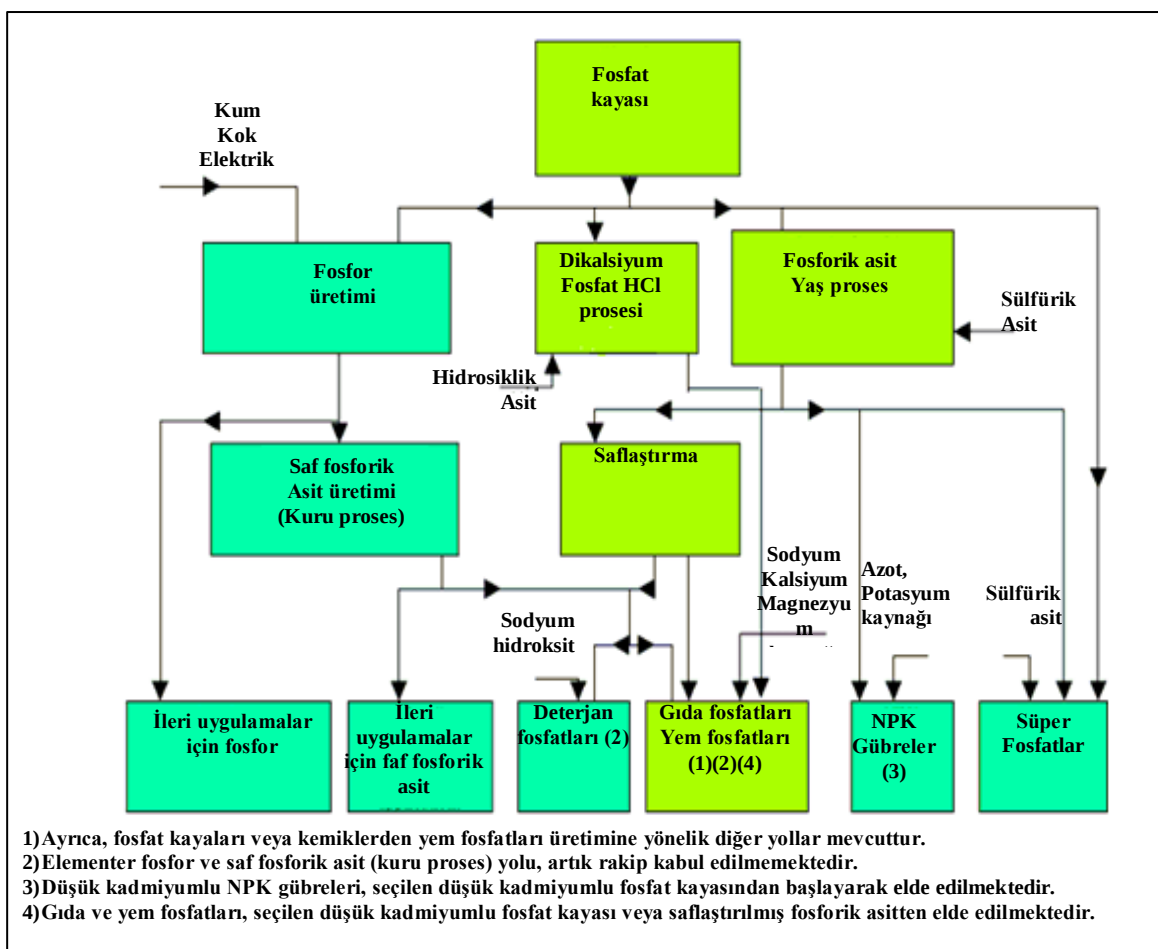
Fosforun yüksek kimyasal reaktivitesi, fosforun doğada yalnızca oksijenle birlikte veya diğer elementlerde, fosfat formunda oluşması anlamına gelmektedir. Ana fosfat kaynakları bitki, hayvan ve inorganik kaynaklı olup, birçok farklı kimyasal formda değişen miktarlarda fosfor içermektedir.

Bitkisel madde, hayvan beslenmesinde daima en büyük rolü oynasa da, doğal mera ve bitkisel maddelerle sağlanan fosfor seviyeleri yeterli değildir, bu kaynaklardaki fosforun sindirilebilirliği çok düşüktür. Bu nedenle, hayvanın ihtiyaçlarını karşılamak için düzenli olarak ilave fosfor gereklidir.

Kaliteli inorganik yem fosfatları, uyumlu bir şekilde yüksek toplam fosfor içeriği ile mükemmel sindirilebilirliği birlikte sunmaktadır, bu nedenle, fosfor takviyesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu amaçla kullanılan çoğu inorganik fosfat, esas olarak Afrika, kuzey Avrupa, Asya, Orta Doğu ve ABD’de bulunan doğal kaya fosfatlarından elde edilmektedir (bakınız LVIC-AAF MET-REF). Bununla beraber, doğal formlarında, inorganik fosfatlar, içerdikleri fosfor hayvanlar tarafından metabolize edilemediğinden doğrudan hayvan yeminde kullanım için uygun değildir. Bu nedenle, kaya fosfatlarının, içerdikleri fosforun sindirilebilir ortofosfat formuna (PO_4^{3-}) dönüştürülmesi için kimyasal işlemden geçirilmesi gerekmektedir.. Bu proses sırasında, ortofosfat molekülünün, pirofosfat ve metafosfat gibi kullanılabilir olmayan fosfor formlarına dönüşerek bozulmasını önlemek ve hayvan beslenmesi için fosfor oranına uygun kalsiyum sağlamak amacıyla, üretim parametrelerinin yakın kontrol altında tutulması zorunludur.

6.4.1.3 Fosfat kayası - ana ardıl prosesler ve ürünler

Şekil 6.4'te gösterildiği üzere, fosfat kayası, gübre, fosforik asit, deterjan fosfatları, gıda fosfatlar ve yem fosfatları gibi tüm endüstriyel fosfor bazlı ürünler için hammadde olarak kullanılmaktadır. İnorganik fosfat sanayisi ile ilgili genel bir giriş ve bu sanayinin farklı sektörleri arasındaki ilişki için bakınız 6.1 no'lu madde ve Şekil 6.1.



Şekil 6.4 Fosfat kayası – ana ardıl prosesler ve uygulamalar [65, CEFIC-IFP, 2004]

Fosfat kayasından elde edilen ana ürünler, çoğunlukla çeşitli fosfat gübreleridir (bakınız LVIC-AAF MET-REF). Batı Avrupa’da 1999 - 2002 döneminde yem fosfatları tüketimi, yaklaşık 0,49 – 0,53 milyon ton P_2O_5 (yaklaşık 1,2 - 1,3 milyon ton yem fosfat ürünleri) olmuştur ve aynı dönemde, 3 - 3,6 milyon ton P_2O_5 aralığında değişen fosfat gübreleri tüketiminin yalnızca küçük bir bölümünü oluşturmaktadır.

Avrupa’da, inorganik yem fosfatları esas olarak farklı yollarla üretilmektedir. En popüler yem fosfatları üretme yolu, saflaştırılmış yem sınıfı fosforik asidin, bir kalsiyum, magnezyum, sodyum, amonyum kaynağı veya bu kaynakların bir karışımıyla reaksiyona sokulmasıdır. Bu yolla, muhtelif yem fosfatları oluşturulmaktadır: kalsiyum fosfatları (dikalsiyum, monokalsiyum ve monodikalsiyum fosfat), magnezyum fosfat, sodyum fosfat, amonyum fosfat veya kalsiyum-magnezyum ve sodyum-kalsiyum-magnezyum fosfatı gibi birleşik fosfatlar.

İnorganik yem fosfatları üretmenin ikinci bir yolu, kaya fosfatının, hidroklorik asitle reaksiyona sokulmasıdır. Bu proses ile, kristalli dikalsiyum fosfat oluşturulmaktadır.

Ayrıca, inorganik yem fosfatları, fosfat kayasının florsuzlaştırılması yoluyla üretilmektedir. Bu işlem, fosfat kayası, fosforik asit ve sodyum hidroksit veya sodyum karbonatın, kalsiyum-sodyum fosfat ve trikalsiyum fosfat oluşumu ile karışımı ısıtılarak ($>1200\text{ }^{\circ}\text{C}$) yapılmaktadır. Flor ayrılarak, hidrojen florür olarak yakalanmaktadır. Bu proses Rusya ve ABD’de hala düzenli olarak kullanılmaktadır ancak, Avrupa Birliği’nde uygulanmamaktadır, dolayısıyla burada ele alınmayacaktır.

Ayrıca, yem fosfatları, inorganik fosfat kayası yerine, bir organik kaynak, bir başka ifadeyle hayvan kemiklerinden veya jelatin üretim hammaddesinden üretilmektedir. Üretim prosesi, hidroklorik asit - fosfat kayası üretim prosesine oldukça benzerdir. Tek fark, hammaddeler farklıdır. Burada, organik kemik fosfatları üretimine ilişkin bir proses yolu kısaca tanımlanmaktadır ancak, bu prosesle ilgili herhangi bir tüketim ve emisyon rakamı verilmemektedir (bakınız Mezbahalar ve Havyansal Yan Ürünler Sanayileri MET-REF).

Tablo 6.13’te, Avrupa’da yaklaşık 20 inorganik yem fosfatı üreticisi olduğu belirtilmektedir. Bunların tahmini toplam kapasitesi, yem fosfat ürünleri bakımından 2,2 - 2,5 milyon ton/yıl’dır (0,90 – 1,04 milyon ton/yıl P_2O_5). Tablo 6.13’te verilen kapasiteler, CEFIC üyeleri ile CEFIC üyelerinin tahmin ettiği CEFIC üyesi olmayanların kapasiteleridir. Yem fosfatlarının en büyük bölümü, Avrupa Birliği’nde üretilmektedir (kapasite yaklaşık 2,14 - 2,34 milyon ton/yıl). Proses itibarıyla kapasitelerin bir dökümü, yem fosfatlarının esas olarak, fosforik asit yoluyla üretildiğini göstermektedir. Yem fosfatlarının diğer bölümü ise, kapasitelerin inorganik (fosfat kayası bazlı) ve organik (kemik bazlı) yem fosfatlarının toplamı olduğu hidroklorik asit yoluyla üretilmektedir.

Yem fosfatlarının tahmini toplam Avrupa üretim kapasiteleri, Tablo 6.13’te verilmektedir.

Üretim ülkesi	Üretici sayısı	Tahmini toplam kapasite Min. - Maks. kt/yıl
İtalya	3	235 - 325
Yunanistan	1	40 - 60
Fransa	2	220 - 260
Almanya	2	25 - 30
Birleşik Krallık	1	5 - 10
İspanya +	4	330 - 365
Portekiz	3	860 - 865
Belçika-	1	425
Hollanda-	3	60 - 185
Lüksemburg		
İskandinavya		
Doğu Avrupa		
Avrupa için tahmini toplam	20	2200 - 2525 (904 - 1037, P_2O_5)
Proses başına tahmini toplam		
Fosforik asit		1655 - 1925
Hidroklorik asit (kemikler dahil)		545 - 600

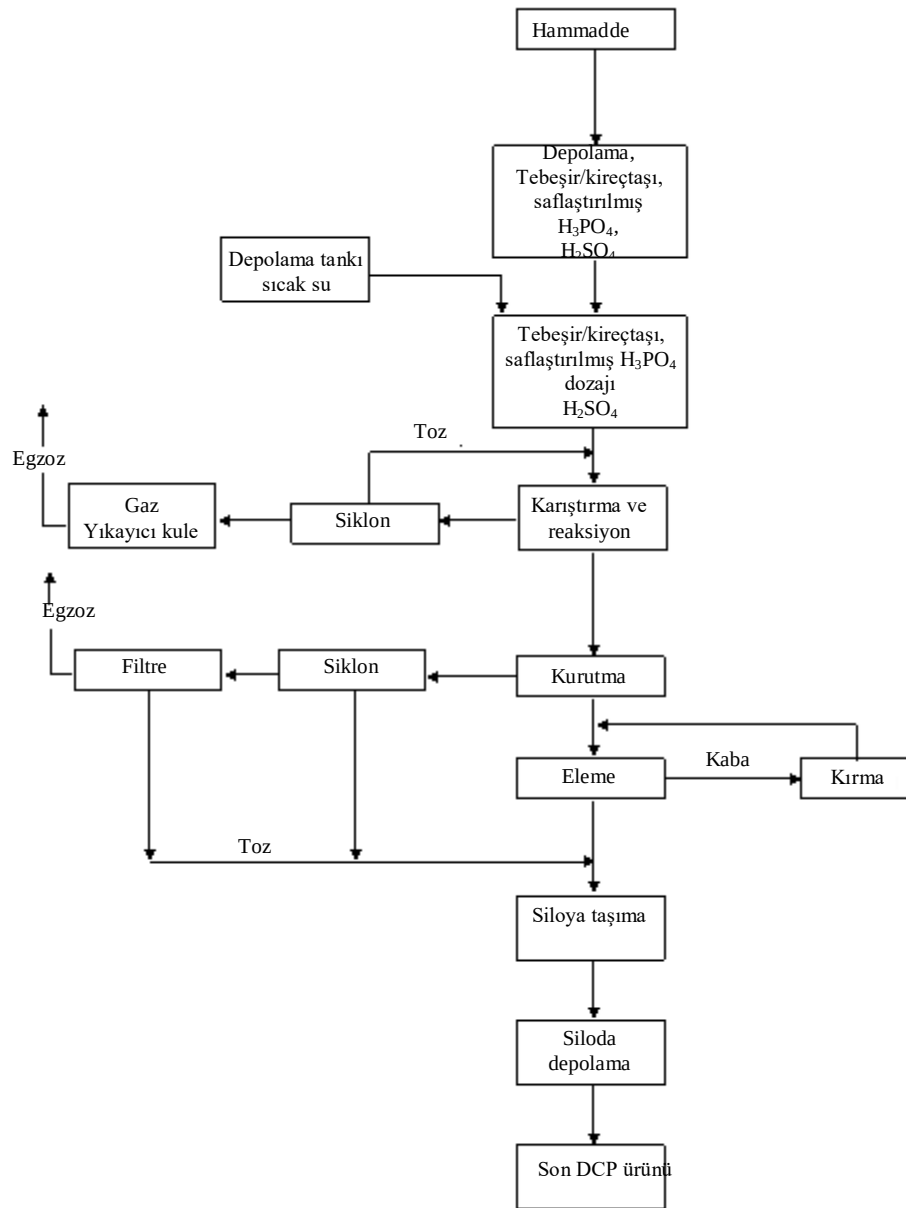
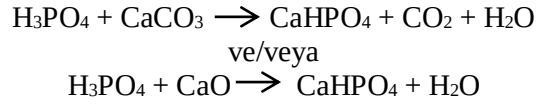
Tablo 6.13 Yem fosfatlarının tahmini toplam Avrupa üretim kapasiteleri [65, CEFIC-IFP, 2004]

6.4.2 Endüstriyel prosesler

6.4.2.1 Fosforik asit bazlı prosesler

6.4.2.1.1 Dikalsiyum fosfat (DCP)

Saflaştırılmış fosforik asit, sıkı bir şekilde kontrol edilen koşullarda sönmemiş kireç ve/veya kalsiyum karbonatla reaksiyona sokulmaktadır. Ana reaksiyonlar şöyledir:



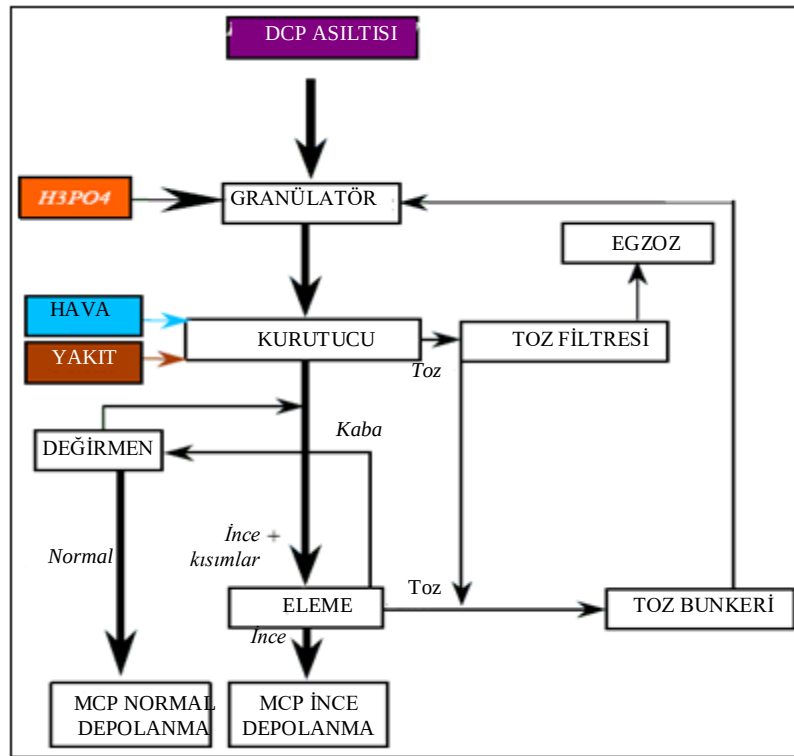
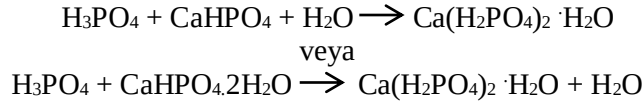
Şekil 6.5 Blok diyagram - dikalsiyum fosfat (DCP) prosesi [65, CEFIC-IFP, 2004]

6.4.2.1.2 Monokalsiyum fosfat (MCP)

Yem sınıfı monokalsiyum fosfat, saflaştırılmış fosforik asit ve kalsiyum kaynağı, doğru koşullarda bir granülatörde reaksiyona sokularak üretilmektedir. Kalsiyum kaynağı olarak, dikalsiyum fosfat (bakınız aşağıdaki tanım) veya kireçtaşı/sönmemiş kireç (bakınız aşağıdaki tanım) kullanılabilir. Granülasyon sonrasında, ürün uygun granül boyuna elenmekte, soğutulmakta ve depolanmaktadır.

Dikalsiyum fosfatla reaksiyon

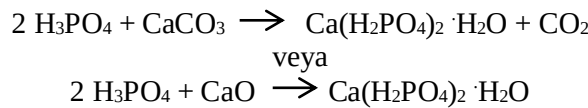
Monokalsiyum fosfat, yoğunlaştırılmış florsuzlaştırılmış ve saflaştırılmış fosforik asidin dikalsiyum fosfatla doğrudan reaksiyonu ile elde edilmektedir. Ayrıca, reaksiyona girmeyen küçük bir dikalsiyum fosfat miktarının varlığına ilişkin kanıt vardır. Genel reaksiyon şöyledir:



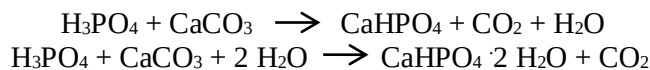
Şekil 6.6 Blok diyagram - monokalsiyum fosfat (MCP) prosesi [65, CEFIC-IFP, 2004]

Kireçtaşı/sönmemiş kireçle reaksiyon

Monokalsiyum fosfat, yoğunlaştırılmış florsuzlaştırılmış ve saflaştırılmış fosforik asidin ince öğütülmüş kireçtaşı veya sönmemiş kireçle doğrudan reaksiyonu ile elde edilmektedir. Genel reaksiyon şöyledir:



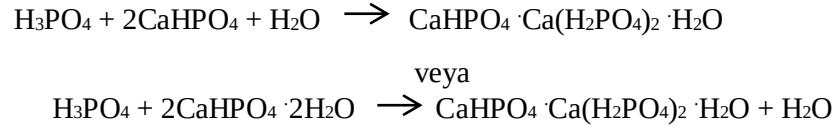
Ayrıca, nötralizasyon prosesi sırasında dikalsiyum fosfat oluşumuna ilişkin kanıt vardır:



6.4.2.1.3 Monodikalsiyum fosfat (MDCP)

Monokalsiyum ve dikalsiyum arasındaki yaklaşık 1/1 kalsiyum/fosfor oranında bir granüler ara ürün olan monodikalsiyum fosfat, saflaştırılmış fosforik asit ve bir kalsiyum kaynağı doğru koşullarda bir granülatörde reaksiyona sokularak üretilmektedir. Kalsiyum kaynağı olarak, dikalsiyum fosfat veya kireçtaşı kullanılabilir. Granülasyon sonrasında, ürün uygun granül boyuna elenmekte, soğutulmakta ve depolanmaktadır.

Dikalsiyum fosfatla reaksiyon şöyledir:

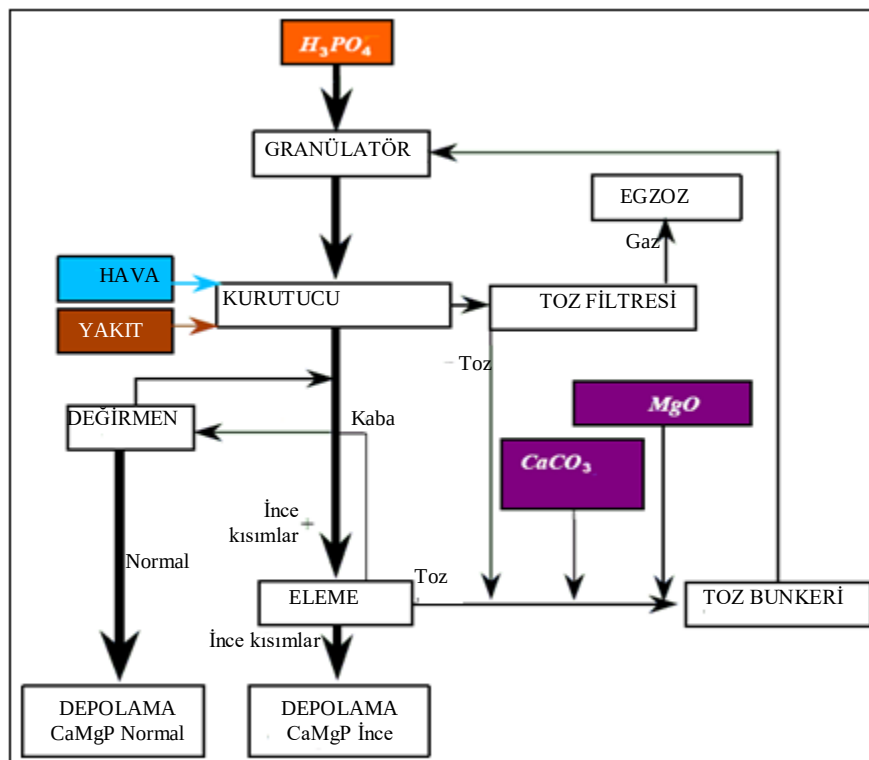
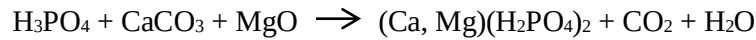


Kireçtaşıyla reaksiyon şöyledir:



6.4.2.1.4 Kalsiyum-magnezyum fosfat (CaMgP)

Kalsiyum-magnezyum fosfat, fosforik asitle birlikte, ince öğütülmüş magnezyum ve kalsiyum kaynaklarından üretilmektedir. Tüm hammaddeler, sıkı bir şekilde kontrol edilen koşullarda kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği bir granülatöre dozlanmaktadır. Granülasyon sonrasında, ürün elenmekte, soğutulmakta ve depolanmaktadır. Bu işlem ile, ilave edilen tüm makro elementleri içeren bir kimyasal kompleksten oluşan bir son ürün elde edilmektedir. Reaksiyon şöyledir:

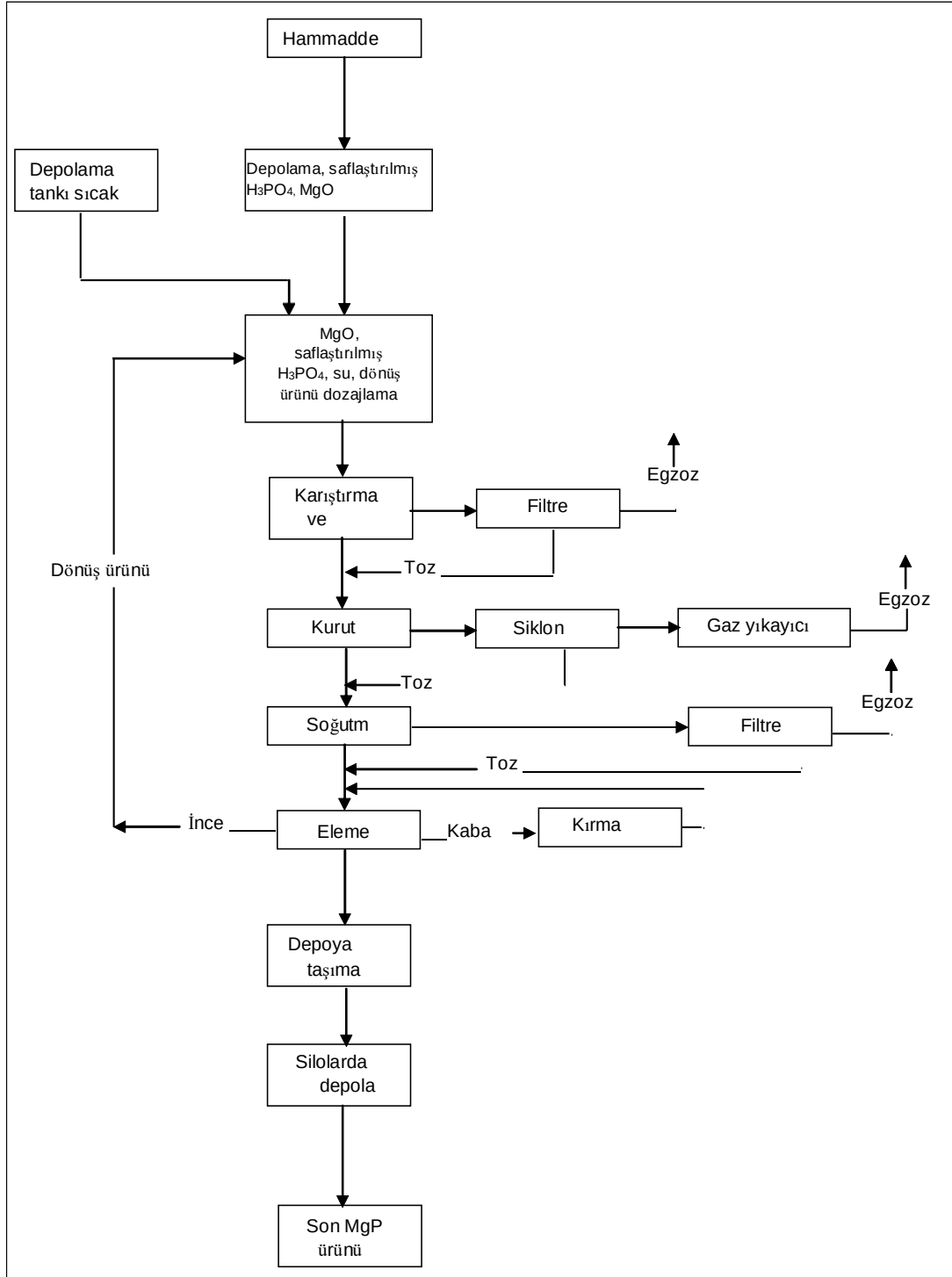
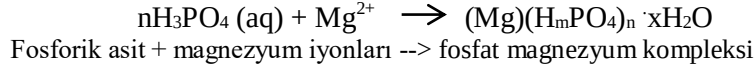


Şekil 6.7 Blok diyagram - kalsiyum-magnezyum fosfat (CaMgP) prosesi [65, CEFIC-IFP, 2004]

6.4.2.1.5 Magnezyum fosfat (MgP)

Magnezyum fosfat, saflaştırılmış fosforik asit ve magnezyum oksit, doğru koşullarda bir granülatörde reaksiyona sokularak üretilmektedir. Granülasyon sonrasında, ürün elenmekte, soğutulmakta ve depolanmaktadır.

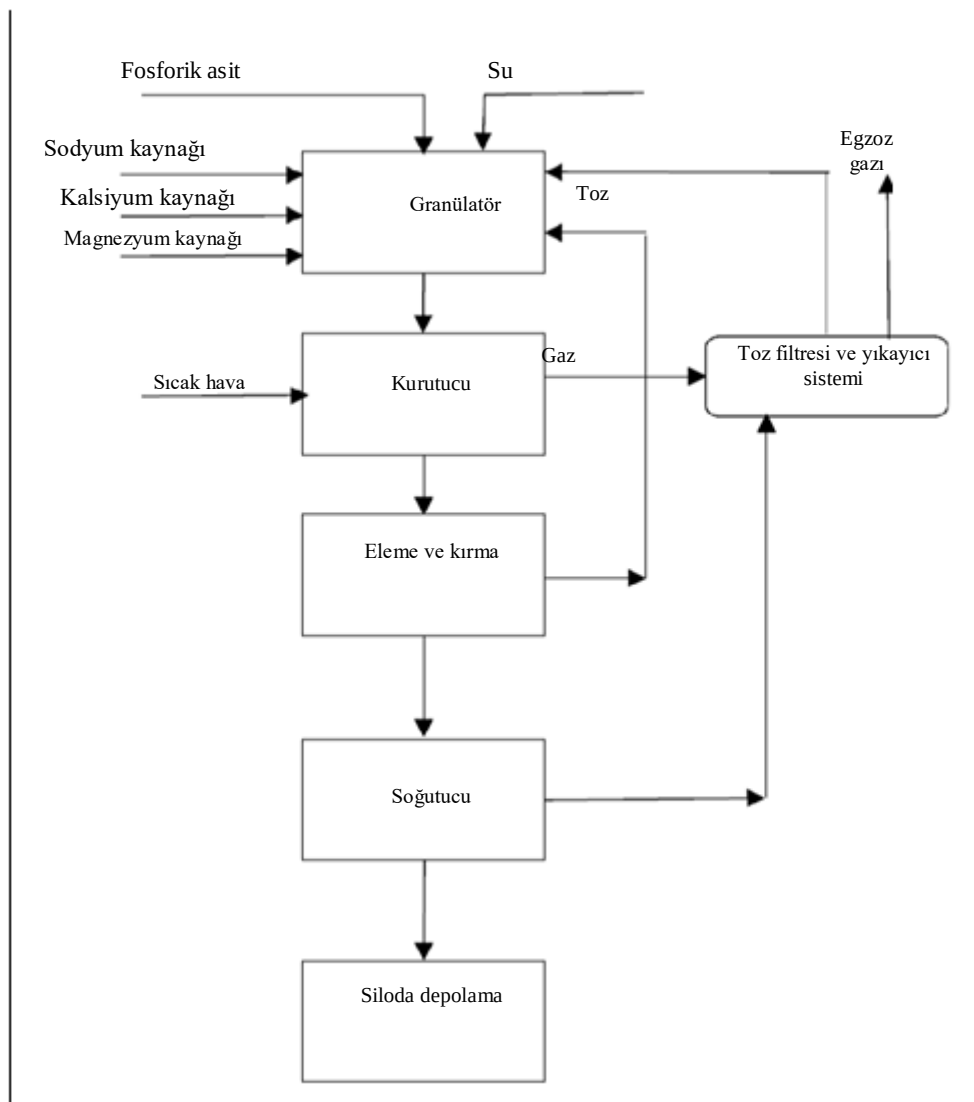
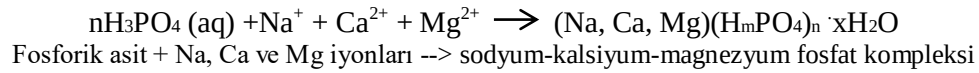
Reaksiyon
şöyledir:



Şekil 6.8 Blok diyagram - magnezyum fosfat (MgP) prosesi [65, CEFIC-IFP, 2004]

6.4.2.1.6 Sodyum-kalsiyum-magnezyum fosfat (NaCaMgP)

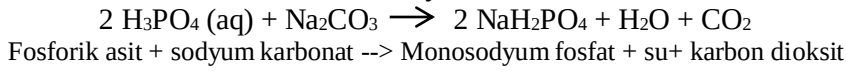
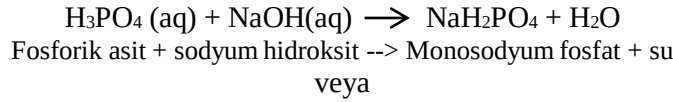
Sodyum-kalsiyum-magnezyum fosfat, fosforik asitle birlikte, ince öğütülmüş magnezyum, sodyum ve kalsiyum kaynaklarından üretilmektedir. Tüm hammaddeler, sıkı bir şekilde kontrol edilen koşullarda kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği bir granülatöre dozlanmaktadır. Granülasyon sonrasında, ürün elenmekte, soğutulmakta ve depolanmaktadır. Bu işlem ile, ilave edilen tüm makro elementleri içeren bir kimyasal kompleksten oluşan bir son ürün elde edilmektedir. Ana reaksiyon şöyledir (ancak, reaksiyon formülü dengeli değildir):



Şekil 6.9 Blok diyagram - sodyum-kalsiyum-magnezyum fosfat (NaCaMgP) prosesi [65, CEFIC-IFP, 2004]

6.4.2.1.7 Monosodyum fosfat (MSP)

Monosodyum fosfat, saf fosforik asit ve bir sodyum kaynağı, doğru koşullarda bir granülatörde reaksiyona sokularak üretilmektedir. Sodyum kaynağı, sodyum hidroksit veya sodyum karbonat olabilmektedir. Granülasyon sonrasında, ürün elenmekte, soğutulmakta ve depolanmaktadır. Reaksiyon şöyledir:

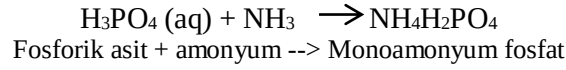


MSP üretiminin proses akış şeması, yukarıda Şekil 6.9'da gösterilen NaCaMgP proses akış şemasına benzerdir - ancak, MSP prosesinde granülatoöre yalnızca Na kaynağı beslenmektedir (Ca ve Mg kaynağı yoktur).

6.4.2.1.8 Monoamonyum fosfat (MAP)

Monoamonyum fosfat, sıkı bir şekilde kontrol edilen koşullarda, saflaştırılmış fosforik asidin amonyakla kimyasal reaksiyonu ile üretilmektedir. Granülasyon sonrasında, ürün elenmekte, soğutulmakta ve depolanmaktadır (bakınız LVIC-AAF MET-REF).

Reaksiyon şöyledir:



6.4.2.2 Hidroklorik asit bazlı prosesler (dikalsiyum fosfat)

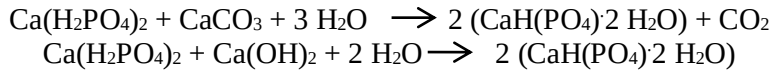
6.4.2.2.1 Fosfat kayası bazlı

Dikalsiyum fosfat, aşağıdaki adımlara göre üretilmektedir:

1) Fosfat kayası, monokalsiyum fosfat üretimi için gerekli sıkı bir şekilde kontrol edilen koşullarda hidroklorik asitle ayrıştırılmaktadır.



2) Monokalsiyum fosfat, kireçtaşı veya kireçsütüyle çöktürülmekte ve dikalsiyum fosfat kristalleri oluşturulmaktadır.

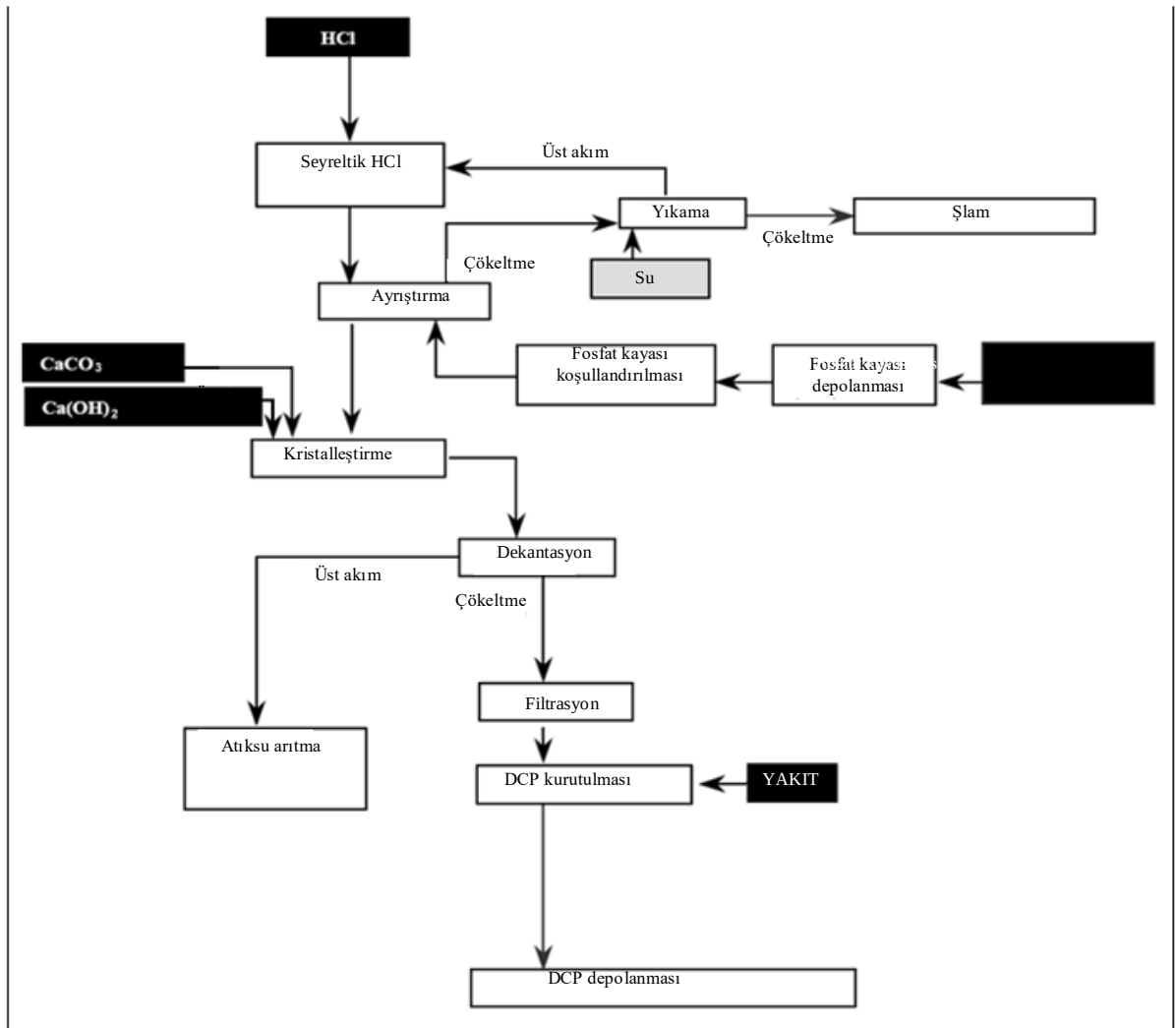


3) Dikalsiyum fosfatın filtrasyonu ve kurutulması

Dikalsiyum fosfat üretimi - proses tanımı

Fosfat kayası, hidroklorik asitle ayrıştırılmadan önce elenip öğütülmektedir. Atmosfere verilen toz emisyonları, yeterli toz giderim ekipmanı kullanılarak en aza indirilmektedir. Ayrıca, toplanan toz, ayrıştırma (digestion) ünitesine gönderilmektedir. Öğütülen fosfat kayası, ayrıştırma reaktörlerinde seyreltik hidroklorik asitte ayrıştırılmaktadır. Çözünmez artıklar, merkezi tahrikli tikinerlerde ayrılarak, yıkandıktan ve filtreli preslerle filtreledikten sonra, kontrollü düzenli depolama alanında depolanmaktadır. Tikinerden taşan malzeme (monokalsiyum fosfat çözeltisi), sonraki proses adımına verilmektedir. Koku sorunlarını önlemek için, ayrıştırma reaktörlerinin havası toplanarak, atmosfere verilmeden önce kimyasal işlemden geçirilmektedir. Kristalleştirme bölümünde, monokalsiyum fosfat çözeltisi, dikalsiyum fosfat kristallerini çöktürmek için kireçtaşı veya kireçsütüyle işleme tabi tutulmaktadır. Kristaller, tikinerlerde ayrılmakta, filtrelenmekte (vakum filtrasyon) ve kurutulmaktadır (tamburlu kurutucular). Kurutucuların atık gazı, atmosfere verilmeden önce nemli ve kuru toz giderim ünitelerinde işleme tabi tutulmaktadır.

Hidroklorik asit yoluna dayalı dikalsiyum fosfat prosesi akış şeması, aşağıda Şekil 6.10'da verilmektedir.



Şekil 6.10 Blok diyagram – hidroklorik aside dayalı dikalsiyum fosfat proses yolu [65, CEFIC-IFP, 2004]

6.4.2.2.2 Kemik fosfatları bazlı (dikalsiyum fosfat)

Bu tip dikalsiyum fosfata ilişkin üretim prosesi, 6.4.2.2.1 no'lu maddede tanımlanana çok benzerdir. Temel farklılık, hammadde konusundadır:

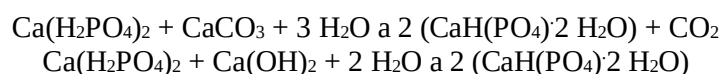
Jelatin imalatı (bakınız Mezbahalar ve Havyansal Yan Ürünler Sanayileri MET-REF) sırasında, trikalsiyum fosfat, kemiklerden giderilmekte ve doğru, sıkı bir şekilde kontrol edilen koşullarda hidroklorik asitle çözülmemektedir. Elde edilen fosfat iyonları, kireçtaşı veya kireçsütüyle çöktürülmektedir. Elde edilen dikalsiyum fosfat, artıktan ayrılmakta ve toz haline gelecek şekilde kurutulmaktadır.

Reaksiyonlar şöyledir:

- 1) Kemikler, monokalsiyum fosfat üretimiyle birlikte, doğru, sıkı bir şekilde kontrol edilen koşullarda hidroklorik asitle ayrıştırılmaktadır.



- 2) Monokalsiyum fosfat, kireçtaşı veya kireçsütüyle çöktürülmekte ve dikalsiyum fosfat kristalleri oluşturulmaktadır.



6.4.3 Mevcut tüketim ve emisyon değerleri

6.4.3.1 Dikalsiyum fosfat - fosforik asit proses yolu

Aşağıda Tablo 6.14 ve Tablo 6.15'te verilen tüketim ve emisyon değerleri, saflaştırılmış yem sınıfı fosforik asitten dikalsiyum fosfat (DCP) üretimine ilişkindir.

Şekil 6.4'te gösterildiği üzere, fosforik asit, fosfat kayasından üretilmektedir. Bu proses, LVIC-AAF MET-REF'te tanımlanmaktadır. Yaş proses fosforik asit üretiminin temel çevre boyutlarını, gaz flor bileşikler ve toz emisyonları, suya deşarjlar, atık alçı ve radyoaktivite oluşturmaktadır. Fosforik asit üretimi sırasında, katışkılar fosforik asit ile alçı arasında dağıtılmaktadır. Bu nedenle, fosforik asit, yem sınıfı fosforik asit olması için ileri saflaştırmaya tabi tutulmalıdır.

Fosforik asit saflaştırması, çoğu gübre üretim prosesi için bu adım gerekli olmadığından LVIC-AAF MET-REF'te tanımlanmamıştır. Fosforik asit saflaştırma adımı tüketim ve emisyonlarıyla ilgili somut bilgi mevcut değildir.

Saflaştırılmış yem sınıfı fosforik aside dayalı dikalsiyum fosfat (DCP) üretimi enerji ve su tüketim değerleri, Tablo 6.14'te verilmektedir.

Hammadde	
Saflaştırılmış $H_3PO_4 - P_2O_5$ olarak	0,41 – 0,49 ton P_2O_5 / ton DCP %18
CaO ve/veya $CaCO_3 - Ca$ olarak	0,24 – 0,28 ton Ca / ton DCP %18
Enerji	
Elektrik	20 – 120 kWh / ton DCP %18
Fuel oil	0 – 0,028 ton / ton DCP %18
Doğal gaz	0 – 27,1 m ³ / ton DCP %18
Toplam enerji tüketimi	37 – 348 kWh / ton DCP %18
Su	0 – 0,45 m ³ / ton DCP %18

Tablo 6.14 Tüketim değerleri - fosforik asit yoluyla dikalsiyum fosfat üretimi [65, CEFIC-IFP, 2004]

Tablo 6.15'te, saflaştırılmış yem sınıfı fosforik aside dayalı dikalsiyum fosfat (DCP) üretimi emisyon değerleri verilmektedir.

Havaya verilen emisyonlar*	
Egzoz gazı miktarı	1950 – 7800 m ³ / ton DCP %18
Egzoz gazı flor içeriği (mg F / m ³ egzoz gazı)	Tespit sınırının altında veya yok
Egzoz gazı toz içeriği	0,13 – 25 mg toz / m ³ egzoz gazı
Suya verilen emisyonlar*	
Atıksu miktarı	0 – 0,15 m ³ / ton DCP %18
Atıksu fosfor içeriği	0 – 5 g P / m ³ atıksu
Katı atık*	
Artıkların niteliği	Tesisler ve ekipman temizliğinden kaynaklanan toz
Katı atık miktarları	0 – 2 kg / ton DCP %18
Hedef/yeniden kullanım yolları	Gübre üretimi veya bertaraf
* Fosforik asit üretim ve saflaştırması hariç	

Tablo 6.15 Emisyon değerleri - fosforik asit yoluyla dikalsiyum fosfat üretimi [65, CEFIC-IFP, 2004]

6.4.3.2 Dikalsiyum fosfat - hidroklorik asit proses yolu

Aşağıda Tablo 6.16 ve Tablo 6.17’de verilen mevcut tüketim ve emisyon değerleri, hidroklorik asit yoluna dayalı dikalsiyum fosfat (DCP) (yalnızca fosfat kayasından) üretimine ilişkindir.

Tablo 6.16’da, hidroklorik asit ve fosfat kayasına dayalı dikalsiyum fosfat (DCP) üretimi tüketim değerleri verilmektedir.

Hammadde	
Kaya fosfatı	1,3 – 1,5 ton kaya / ton DCP %18
Hidroklorik asit (HCl %100)	0,60 – 0,80 ton %100 HCl / ton DCP %18
CaO, Ca(OH) ₂ veya CaCO ₃ - Ca olarak	0,125 – 0,290 ton Ca / ton DCP %18
Enerji	
Elektrik	51 – 205 kWh / ton DCP %18
Fuel oil	0 – 0,058 ton / ton DCP %18
Doğal gaz	0 – 100 m ³ / ton DCP %18
Toplam enerji tüketimi	547 – 1145 kWh / ton DCP %18
Su	
	19,5 – 33,0 m ³ / ton DCP %18

Tablo 6.16 Tüketim değerleri - dikalsiyum fosfat üretimi, hidroklorik asit yolu [65, CEFIC-IFP, 2004]

Tablo 6.17’de, hidroklorik asit ve fosfat kayasına dayalı dikalsiyum fosfat (DCP) üretimi emisyon değerleri verilmektedir.

Havaya verilen emisyonlar	
Egzoz gazı miktarı	2400 – 9000 m ³ / ton DCP %18
Egzoz gazı flor içeriği (mg F / m ³ egzoz gazı)	Tespit sınırının altında veya yok
Hidrojen klorür	10 – 30 mg HCl / m ³ egzoz gazı
Egzoz gazı toz içeriği	10 – 50 mg toz / m ³ egzoz gazı
Suya verilen emisyonlar	
Atıksu miktarı	20 – 34 m ³ / ton DCP %18
Atıksu fosfor içeriği	1 – 8 g P / m ³ atıksu
Atıksu kalsiyum klorür içeriği	30 – 70 kg CaCl ₂ / m ³ atıksu
Atıksu metal içeriği	<1 ppm / m ³ atıksu (Cd, As, Pb, Hg, Cr, Cu, Ni, Zn toplamı)
Katı atık	
Artıkların niteliği	Çözünmezler, filtre kekleri
Katı atık miktarları	100 – 240 kg / ton DCP %18
Hedef/yeniden kullanım yolları	Gübre üretimi veya kontrollü depolama

Tablo 6.17 Emisyon değerleri - dikalsiyum fosfat üretimi, hidroklorik asit yolu [65, CEFIC-IFP, 2004]

6.4.4 Mevcut en iyi tekniklerin (MET) belirlenmesinde dikkate alınacak teknikler

“Mevcut en iyi tekniklerin (MET) belirlenmesinde dikkate alınacak teknikler” bölümü ve içeriğinin anlaşılması ile ilgili bir giriş için, 6.2.4 no’lu maddeye bakınız.

Yem fosfatları, ana ürünleri dikalsiyum fosfat (DCP) ile birlikte, AB’de, fosforik asit yolu ve hidroklorik asit yolu olmak üzere iki temel proses yolu kullanılarak üretilmektedir. İyon değişimi prosesine dayalı üçüncü bir yol buraya dahil edilmemektedir zira AB’deki bu yolu çalıştıran tek tesis kapanmıştır [85, EIPPCB, 2004-2005].

6.4.4.1 Dikalsiyum fosfat - fosforik asit proses yolu

Bazı durumlarda, saflaştırma, kaliteli fosforik asit üretimiyle sonuçlanan çözücüyle özütleme işlemi uygulanarak özel bir tesiste gerçekleştirilmektedir. İsteğe bağlı olarak, ek teknikler (arsenik, sülfat veya florür giderimi için) uygulanabilmektedir.

Ancak, yeterli bilgi ve ayrıntılı veri eksikliğinden dolayı, bir dereceye kadar tüm yem, gıda ve deterjan sınıfı fosfat ailesine ait, “yeşil” gübre dışı sınıf fosforik asit saflaştırmasına ilişkin proses yollarıyla ilgili bir teknik, bu dokümanda yer almamaktadır. Bu teknikle ilgili bilgiler için, EKÖK Ofisi web sitesi üzerinden erişilebilir “LVIC-S Sanayisi İle İlgili Bilgi Değişimi Sırasında Sunulan Ek Bilgiler” başlıklı dokümana bakınız. Bu dokümanda, kimyasal proses veya fiziksel prosesle (çözücüyle özütleme) üretim tanımlanmaktadır.

6.4.4.1.1 Asit koşullandırma kaynaklı dökülen malzeme geri kazanımı, reaksiyon ve su yeniden kullanımı

Tanım

Tüm fosforik asit koşullandırma işlemleri, dökülen tüm malzemelerin geri kazanıldığı bir kapalı alanda gerçekleşmektedir. Geri kazanılan drenaj suyu, asidin seyreltilmesi için kullanılmaktadır. Reaktörden gelen gazlar, su buharı ve toz, asit seyreltilmesi için kullanılan su ile bir yıkayıcıda yıkanabilmekte veya kurutucuya verilebilmektedir. Bu prosesi kullanan çeşitli üretim tesislerinde, hiç atıksu oluşmamakta veya çok az miktarda atıksu oluşmaktadır. Toz giderme ekipmanı olarak bir yıkayıcı kullanılmadığında, sisteme su eklenmesine gerek yoktur ve atıksu oluşmamaktadır. Bir yıkayıcı kullanıldığında, su kapalı devrede tutulabilmektedir. Bu şekilde, proseste suyun yeniden kullanılması sağlanmaktadır.

Burada ayrıca, özellikle Kimya Sektöründeki Ortak Atıksu ve Atık Gaz İşlem/Yönetim Sistemleri (CWW) MET-REF’e atıf yapılmaktadır.

Elde edilen çevresel yararlar

Asit dökülmelerinin geri kazanımı, gaz ve buharların giderilmesi, atık gaz toz giderimi ve su yeniden kullanımı, DCP üretiminin çevre üzerindeki etkisinin azaltılmasında yararlı olmaktadır.

Çapraz ortam etkileri

Bu tekniğin uygulanmasının yol açtığı herhangi bir yan etki ve dezavantaj bulunmamaktadır.

İşletim verileri

Ayrıntılı veri sunulmamıştır. Bakınız 6.4.3.1 no’lu madde.

Uygulanabilirlik

Fosforik asit yolu ile yem fosfatları üretimi gerçekleştiren tesisler için uygulanabilir.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Çevrenin korunması ve su yeniden kullanımı.

Örnek referans tesisler

Bu teknik, İspanya Huelva’da bulunan bir yem ve deterjan sınıfı fosfat tesisi dahil birçok tesiste kullanılmaktadır.

Referans literatür

[65, CEFIC-IFP, 2004], [93, CEFIC-CEEP, 2004].

6.4.4.1.2 Kurutma işlemleri havası toz giderimi

Tanım

Ürünün kurutulmasının gerekmesi halinde, döner, akışkan yataklı veya ani kurutucular kullanılabilir. Bu kurutucuların tümü, büyük miktarlarda kurutma havasına ihtiyaç duymaktadır. Atmosfere verilmeden önce bu havanın tozunun giderilmesi gerekmektedir. Enerji kaynağı olarak, doğal gaz veya yağ kullanılmaktadır. Kurutucular, taşıyıcılar, elekler, konkasörler ve üretim prosesindeki çeşitli noktaların tümü, bir toz giderme sistemine bağlıdır.

Bu amaçla, siklon, yıkayıcı ve filtre gibi toz giderme ekipmanları kullanılmaktadır. Toplanan toz geri kazanılmakta ve üretim prosesinde yeniden kullanılmaktadır.

Ayrıca, LVIC-AAF MET-REF ve Kimya Sektöründeki Ortak Atıksu ve Atık Gaz İşlem/Yönetim Sistemleri (CWW) MET-REF'e bakınız.

Elde edilen çevresel yararlar

Kurutma sistemleri ve ürün taşıma ekipmanı kaynaklı hava toz giderimi.

Çapraz ortam etkileri

Bu teknolojinin uygulanmasının yol açtığı herhangi bir yan etki ve dezavantaj bulunmamaktadır.

İşletim verileri

Ayrıntılı veri sunulmamıştır.

Uygulanabilirlik

Fosforik asit yolu ile yem fosfatları üretimi gerçekleştiren tesisler için uygulanabilir.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Çevrenin korunması ve DCP tozunun geri kazanımı.

Örnek referans tesisler

Bu teknik, İspanya Huelva'da bulunan bir yem ve deterjan sınıfı fosfat tesisi dahil birçok tesiste kullanılmaktadır.

Referans literatür

[65, CEFIC-IFP, 2004], [93, CEFIC-CEEP, 2004].

6.4.4.2 Dikalsiyum fosfat - hidroklorik asit proses yolu

Fosfat kayasının kullanıldığı, hidroklorik asit yoluyla DCP üretimi için aşağıda belirtilen 5 teknik belirlenmektedir [65, CEFIC-IFP, 2004].

Hayvan kemiklerinin kullanıldığı DCP üretiminde uygulanan tekniklerin, aşağıda belirtilen tekniklere benzer olduğu unutulmamalıdır. Temel farklılık, ikincil hammadde (fosfat kayası değil, hayvan kemikleri) konusundadır.

Jelatin imalatı teknikleri ile ilgili bilgiler için, Mezbahalar ve Havyansal Yan Ürünler Sanayileri (SA) MET-REF'e bakınız.

6.4.4.2.1 Entegre dikalsiyum fosfat ve potasyum sülfat üretimi

Tanım

Hidroklorik asit prosesi yoluyla dikalsiyum fosfat üretimi, çoğu durumda, gübre için potasyum sülfat üretimiyle ilişkilidir. Sülfürik asit, bir fırında, potasyum sülfat ve hidroklorik asit oluşumuyla reaksiyona girmekte, hidroklorik asit, DCP üretiminde kullanılmaktadır. Entegre DCP ve K₂SO₄ üretimi, hammadde ve enerji kullanımının en aza indirilmesini beraberinde getirmektedir ve hidroklorik asit yoluyla DCP üretimine ilişkin tipik tekniktir.

Elde edilen çevresel yararlar

Hidroklorik asidin, atık akımı olarak kabul edilmek yerine, ileride kristalli dikalsiyum fosfat üretiminde kullanılması.

Çapraz ortam etkileri

Çapraz ortam etkileri bildirilmemiştir ancak, bu teknik daha ayrıntılı analiz edilirken, IPPC Direktifi Ek IV'ünde belirtilen faktörlerin de dikkate alınması gerekmektedir.

İşletim verileri

Ayrıntılı veri sunulmamıştır. 6.4.3.2 no'lu maddede verilen tüketim ve emisyon seviyelerine bakınız.

Uygulanabilirlik

Hidroklorik asit proses yoluyla yem fosfatları üretimi gerçekleştiren tesisler için uygulanabilir.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Çevrenin korunma ve DCP üretim maliyetinin düşürülmesi için, yan ürün olarak elde edilen HCl'nin kullanılması.

Örnek referans tesisler

Veri sunulmamıştır ancak, bu teknik bazı tesislerde kullanılmaktadır.

Referans literatür [65, CEFIC-IFP, 2004].

6.4.4.2.2 Havaya verilen emisyonların azaltılması - toz, koku ve gürültü

Tanım

Toz ve koku, hidroklorik asit üretim prosesine dayalı yem fosfatları üretimi sırasında atmosfere verilen tek ilgili emisyonlar olmaktadır. Bu süreçte, atmosfere verilen herhangi bir gaz florür emisyonu bulunmamaktadır. Toz emisyonları esas olarak, hammaddelerin ve son ürünlerin boşaltılması, taşınması ve depolanması sırasında oluşmaktadır. Ayrıca, yem fosfatı üretim prosesinin çeşitli noktalarında toz oluşmaktadır. İnorganik yem fosfatlarının üretimi için kullanılan katı hammadde olan fosfat kayası, tozlu bir malzeme olabilmektedir. Fosfat kayası normalde gemi ile tedarik edilmekte, vinçlerle boşaltılmakta ve depoya taşınmaktadır. Fosfat kayasının gemiden gemiye aktarımları sırasında toz emisyonlarını sınırlandırmak için, entegre toz giderim ekipmanına sahip özel tasarımı gemi boşaltıcılar kullanılmaktadır.

İnorganik yem fosfatlarının kamyon, tren ve gemilere tozsuz yüklenip indirilmesi, entegre veya merkezi toz giderimine sahip yükleme sistemleri ile sağlanmaktadır. Ayrıca, kaynağında toz emisyonları, hammaddeler ve son ürünler özel silolar veya kapalı binalarda depolanarak mümkün olduğunca düşük tutulmaktadır. Malzeme kazıcı-yükleyiciler (bay loader) ve sıyırıcılarla taşınmaktadır. Üretim prosesinin çeşitli noktalarında (örneğin, tozlu ürünlerin taşınması sırasında, kurutma süreci sırasında) oluşan toz, prosesin birçok noktasına toz filtreleri tesis edilmesinden dolayı sınırlı kalmaktadır. Bu filtrelerde toplanan toz, geri kazanılmakta ve üretim sürecinde yeniden kullanılmaktadır. Fosfat kayası ayrıştırma reaktörleri baca (vent) gazları, koku emisyonlarını önlemek için yağ yıkayıcılarda işleme tabi tutulmaktadır.

Islatma sıvıları, üretim prosesine geri verilmektedir. Gürültü yayan ilgili tek ekipman, öğütücülerdir. Gürültüyü azaltmak için, öğütme makineleri, ses geçirmez duvarlı binaların içine tesis edilmektedir.

Burada ayrıca, özellikle Kimya Sektöründeki Ortak Atıksu ve Atık Gaz İşlem/Yönetim Sistemleri (CWW) MET-REF'e atıf yapılmaktadır.

Elde edilen çevresel yararlar

Çevreye verilen toz, koku ve gürültü emisyonunun azaltılması.

Çapraz ortam etkileri

Bu tekniğin uygulanmasının yol açtığı herhangi bir yan etki ve dezavantaj bulunmamaktadır.

İşletim verileri

Ayrıntılı veri sunulmamıştır ancak burada, 6.4.3.2 no'lu maddede verilen tüketim ve emisyon seviyelerine atıf yapılmaktadır.

Uygulanabilirlik

Hidroklorik asit yolu ile yem fosfatları üretimi gerçekleştiren tesisler için uygulanabilir.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Çevrenin korunması (toz, koku ve gürültü emisyonlarının azaltılması) ve DCP tozu geri kazanımı.

Örnek referans tesisler

Veri sunulmamıştır ancak, bu teknik bazı tesislerde kullanılmaktadır.

Referans literatür

[65, CEFIC-IFP, 2004], [93, CEFIC-CEEP, 2004].

6.4.4.2.3 Sıvı atık işlemiTanım

Hidroklorik asit proses yoluyla DCP üretimi sırasında, kalsiyum klorür ve fosfat kayasından kaynaklanan katışkılarının bir bölümü, atıksuya geçmektedir. Atıksuda çözünen katı kalsiyum klorürün geri kazanımının, teknik, ekonomik ve çevresel nedenlerle uygulanabilir olmadığı bildirilmektedir. Seyreltme sonucunda CO₂ emisyonları ortaya çıkmakta ve esas olarak, seyreltilen çözeltinin katı kalsiyum klorüre yoğunlaştırılması için buhar formunda olmak üzere, büyük miktarda enerji gerektirmektedir. Ayrıca, kalsiyum klorür için pazar sınırlıdır ve yoğunlaştırılmış tuz, dökülmek zorundadır. Bu nedenlerle, yem fosfatı üretim tesislerinde, herhangi bir kalsiyum klorür geri kazanım ünitesi bulunmamaktadır (ayrıca bakınız 7.11 no'lu madde).

Burada ayrıca, özellikle Kimya Sektöründeki Ortak Atıksu ve Atık Gaz İşlem/Yönetim Sistemleri (CWW) MET-REF'e atıf yapılmaktadır.

Elde edilen çevresel yararlar

Atıksular, doğal akarsuya verilmeden önce arıtılmaktadır (tikinerlerde fosfat kayası kaynaklı katışkılar ayrılarak ve bunu takiben, katışkılar filtreli preste yıkanarak ve filtrelenerek).

Çapraz ortam etkileri

Kalsiyum klorür için çok sınırlı bir pazar bulunduğundan, atıksuda çözünen önemli miktarda CaCl₂, doğal akarsulara verilmektedir.

İşletim verileri

Ayrıntılı veri sunulmamıştır ancak burada, 6.4.3.2 no'lu maddede verilen tüketim ve emisyon seviyelerine atıf yapılmaktadır.

Uygulanabilirlik

Hidroklorik asit yolu ile yem fosfatları üretimi gerçekleştiren tesisler için uygulanabilir.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Seyreltik çözeltiyi katı sodyum klorür haline gelecek şekilde yoğunlaştırmak için büyük miktarda enerji gereklidir.

Örnek referans tesisler

Veri sunulmamıştır ancak, bu teknik bazı tesislerde kullanılmaktadır.

Referans literatür

[65, CEFIC-IFP, 2004], [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [56, InfoMil, 2004], [85, EIPPCB, 2004- 2005], [95, CEFIC-Brunner Mond, 2004].

6.4.4.2.4 Çözünmez artıkların fosfat kayasından ayrılması

Tanım

Hidroklorik asit proses yoluyla, istenmeyen madde içeriği en az olacak şekilde kaliteli yem fosfatları üretmek için, fosfat kayası kaynaklı çözünmez katışkılar, esas olarak kalsiyum fluorürden oluşan katı atık maddeler formunda ayrılmaktadır. Katı atık miktarını azaltmak için, fosfat kayasından fosfor özütlemesi, ters akışlı bir ayırıştırma prosesiyle optimize edilmektedir.

Fosfat kayası kaynaklı çözünmez artıkların radyoaktivitesi: tüm doğal maddeler, doğal olarak oluşan radyoaktif nüklidler içermektedir. Fosfat kayasının radyoaktivitesi esas olarak, U-238 serisi radyoaktif çözülmeden kaynaklanmaktadır. Hidroklorik asit prosesiyle yem fosfatları üretilirken, ana radyoaktif nüklid, radyum, büyük oranda fosfat kayası kaynaklı çözünmez artıktadır.

Fosfat kayası kaynaklı çözünmez artığın valorizasyonu: flor sanayisindeki ikincil hammadde gibi katı atık maddelerin valorizasyonunun, silikon, radyum ve fosfor gibi katışkılarının varlığından dolayı mümkün olmadığı bildirilmektedir. Ayrıca, çimento sanayisinde, fosfor ve radyum varlığından dolayı, katı atık kullanılması mümkün olmamaktadır. Katı atık miktarını en aza indirmek için, filtreli preslerle, dehidrasyonu gerçekleştirilmiş bir form elde edilmektedir.

Ayrıca, bu şekilde, dehidrasyonu gerçekleştirilmiş atık maddeler, fiziksel olarak daha kararlı olmaktadır. Artığın yanıcı olmamasından dolayı, düzenli depolamanın güvenli ve çevre açısından uygun bir şekilde ve atıkların dökülmesi hakkında Avrupa Direktifi'nin yeni hükümleri uyarınca gerçekleştirildiği bildirilmektedir. Düzenli depolama alanının çevresinde toz, toprak ve yeraltı suyu kirliliğini önlemek ve fosfat kayası kaynaklı çözünmez artığın radyoaktivitesini izlemek için özel dikkat gösterilmektedir.

Elde edilen çevresel yararlar

Fosfat kayası kaynaklı artığın (büyük oranda kalsiyum fluorür içermektedir) ayrılması, çevresel yarar getirmektedir zira fosfat kayası fluorür içeriği, atık düzenli depolamaya verilmeden önce çözünmez forma indirgenmektedir.

Çapraz ortam etkileri

Artığın ana bileşeni (bir başka ifadeyle CaF_2) ve silikon, radyum ve fosfor gibi diğer inorganik kimyasal katışkılar düzenli depolamaya verilmektedir.

İşletim verileri

Ayrıntılı veri sunulmamıştır (bakınız 6.4.3.2 no'lu madde).

Uygulanabilirlik

Hidroklorik asit yolu ile yem fosfatları üretimi gerçekleştiren tesisler için uygulanabilir.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

En yüksek kalitede üretilen yem fosfatları.

Örnek referans tesisler

Veri sunulmamıştır ancak, bu teknik bazı tesislerde kullanılmaktadır.

Referans literatür

[65, CEFIC-IFP, 2004], [93, CEFIC-CEEP, 2004].

6.4.4.2.5 Katı atıklar - atıksu temizleme çamuruTanım

Hidroklorik asit proses yoluyla, istenmeyen madde içeriği en az olacak şekilde kaliteli yem fosfatları üretirken, fosfat kayası kaynaklı birçok ağır metal, prosesin ayrıştırma, kristalleştirme ve dekantasyon adımları yoluyla geçmekte ve nihai olarak atıksuya verilmektedir. Atıksu akımları, deşarj edilmeden önce farklı adımlarda arıtmakta ve özellikle, dikalsiyum fosfat, çöktürme verimliliği en yükseğe çıkarılacak şekilde gerçekleştirildiğinden fosfor içermemektedir.

Yoğunlaştırılmış liç dışı formda ağır element içeren çamur, filtreli preslerle kolayca dehidrasyona tabi tutulabilmektedir. Çamurun geri dönüşümünün sağlanamamasından ve yanıcı olmamasından dolayı, düzenli depolama güvenli ve çevre açısından uygun bir şekilde ve atıkların dökülmesi hakkında Avrupa Direktifi'nin yeni hükümleri uyarınca gerçekleştirilmektedir.

Elde edilen çevresel yararlar

Hidroklorik asit proses yoluyla yem fosfatları üretiminden kaynaklanan atıksular, doğal akarsuya verilmeden önce bir fizikokimyasal prosesin izlediği farklı proses adımlarında arıtmaktadır. Bu, kolayca dehidrasyonu gerçekleştirilebilen azaltılmış çamur elde edilmesine olanak tanımaktadır.

Çapraz ortam etkileri

Yoğunlaştırılmış liç dışı formda ağır element içeren çamur, dehidrasyona tabi tutularak düzenli depolamaya verilmektedir.

İşletim verileri

Ayrıntılı veri sunulmamıştır (bakınız 6.4.3.2 no'lu madde).

Uygulanabilirlik

Hidroklorik asit yolu ile yem fosfatları üretimi gerçekleştiren tesisler için uygulanabilir.

Uygulamanın arkasındaki itici güç

Su ortamının korunması. En yüksek kalitede üretilen yem fosfatlarını.

Örnek referans tesisler

Veri sunulmamıştır ancak, bu teknik bazı tesislerde kullanılmaktadır.

Referans literatür

[65, CEFIC-IFP, 2004], [93, CEFIC-CEEP, 2004].

6.5 İnorganik fosfatların üretimi için Mevcut En İyi Teknikler

Bu bölümün ve içeriğinin anlaşılmasında, okuyucunun dikkati, bu dokümanın Önsöz bölümüne, özellikle Önsöz bölümünün aşağıda belirtilen beşinci maddesine çekilmektedir: “Dokümanı anlama ve kullanma”. Bu bölümde sunulan teknikler ve ilgili emisyon ve/veya tüketim seviyeleri veya seviye aralıkları, aşağıdaki adımları içeren yinelemeli bir süreçle değerlendirilmiştir:

- Sektör için temel çevre konularının belirlenmesi:
 - 6.1 no’lu maddede belirtildiği üzere, inorganik fosfatların tamamı, dolaylı olarak fosfat kayasından elde edilmektedir ve kayanın tipine ve ardıl işlemlerde kullanılan ara fosforik asidin ön işlemine (saflaştırma) ayrıca, son ürünlerin gereken kalitesine bağlı olarak, çevre üzerindeki etkisi değişmektedir. Ayrıca, büyük oranda çapraz ortam etkileri değişiklik göstermektedir. Gübre dışı sınıf yaş fosforik asit saflaştırması için uygulanan tekniklerle ilgili ayrıntılı bilgiler çok sınırlı olduğundan (bu proses aşaması bu dokümanın kapsamı dışındadır – bakınız Şekil 6.1) ayrıntılı karşılaştırmalar yapılamamaktadır.
 - Yeşil fosforik asidin kimyasal ön işlemine dayalı deterjan sınıfı fosfat STPP için, iki ana çevresel prosesle ilgili konu belirlenebilmektedir: prosesin yaş aşamasında - kullanılan hammaddelerden kaynaklanan alçıtaşı kekleri ve diğer katışkılar - prosesin kuru aşamasında - flor ve P_2O_5 damlacıkları ve STPP tozu emisyonları, Diğer gaz emisyonları esas olarak, proseste kullanılan yakıtlarla ilgilidir.
 - Esas olarak saflaştırılmış gübre dışı sınıf yaş fosforik aside (veya saf termal sınıf fosforik asit) dayalı gıda ve deterjan sınıfı fosfat STPP için, ana çevresel etki, yaş asit saflaştırma aşamasının öncülünde söz konusu olmaktadır. STPP prosesinin kuru aşamasında, temel konuları yine flor, P_2O_5 damlacıkları ve toz emisyonları oluşturmaktadır. Diğer gaz emisyonları esas olarak, proseste kullanılan yakıtlarla ilgilidir.
 - Yem fosfatları ve bunların ana temsilcisi DCP için etki, uygulanan prosese bağlı olarak değişmektedir. Saflaştırılmış gübre dışı sınıf yaş fosforik aside dayalı fosforik asit proses yolunda, ana çevresel etki, yaş asit saflaştırma aşamasının öncülünde söz konusu olmaktadır. DCP prosesinin kuru aşamasında, temel konuları havaya verilen toz ve suya verilen fosfor emisyonları oluşturmaktadır. Hidroklorik asit yolunda (seyreltik HCl ve fosfat kayasına dayalı), temel çevre konuları, havaya verilen toz ve HCl emisyonları, suya verilen fosfor, toprağa verilen katı atıklar (fosfat kayası kaynaklı) ile ilgili olmaktadır.
- Bu temel konuların ele alınması için en ilgili tekniklerin incelenmesi
- Avrupa Birliği ve dünyadaki mevcut veriler temelinde, en iyi çevre performans seviyelerinin belirlenmesi
- Bu performans seviyelerinin sağlandığı koşulların incelenmesi; örneğin, maliyetler, çapraz ortam etkileri, tekniklerin uygulanmasındaki ana itici güçler
- Tamamı Direktif’in 2(11) no’lu maddesi ve Ek IV’üne göre olmak üzere, genel anlamda bu sektör için mevcut en iyi tekniklerin (MET) ve ilgili emisyon ve/veya tüketim seviyelerinin seçimi

Avrupa IPPC Ofisi ve ilgili Teknik Çalışma Grubu’nun (TÇG) uzman değerlendirmesi, bu adımların her birinde ve burada bilgilerin sunulma şeklinde kilit rol oynamıştır.

Bu değerlendirme temelinde, bu bölümde, bir bütün olarak sektör için uygun olduğu kabul edilen ve birçok durumda, sektördeki bazı tesislerin mevcut performansını yansıtan teknikler ve mümkün olduğunca MET kullanımıyla ilişkili tüketim ve emisyon seviyeleri sunulmaktadır.

Mevcut en iyi tekniklerle ilişkili emisyon veya tüketim seviyelerinin sunulduğu durumlarda bu, söz konusu seviyeler, MET'in tanımına içkin maliyet ve avantajların dengesini akılda tutarak, bu sektörde, tanımlanan tekniklerin uygulanmasının sonucunda beklenebilecek çevre performansını gösteriyor şeklinde anlaşılacaktır. Bununla beraber, bunlar emisyon veya tüketim sınır değerleri olmayıp, bu manada anlaşılmalıdır. Bazı durumlarda, daha iyi emisyon veya tüketim değerlerinin sağlanması teknik olarak mümkün olabilmektedir ancak, maliyetler veya çapraz ortam mülahazaları nedeniyle bunlar, bir bütün olarak sektör için MET olarak uygun kabul edilmemektedir. Ancak, bu tür seviyelerin, özel itici güçlerin söz konusu olduğu daha belirli durumlarda isabetli olduğu kabul edilmektedir.

MET kullanımıyla ilişkili tüketim ve emisyon seviyeleri, herhangi bir tanımlanmış referans koşul (örneğin, ortalama süreler) ile birlikte görülmek zorundadır.

Yukarıda tanımlanan "MET ile ilişkili seviyeler" kavramı, bu dokümanın başka yerlerinde kullanılan "elde edilebilir seviye" teriminden ayırt edilecektir. Belirli bir teknik veya teknik kombinasyonu kullanılarak bir seviyenin "elde edilebilir" olarak tanımlandığı durumlarda bu, söz konusu seviyenin, bu teknikleri kullanan bakım ve işletimi iyi yapılan bir tesis veya proste uzun bir süre boyunca elde edilmesinin beklenebileceği şeklinde anlaşılmalıdır.

Mevcut olduğu durumlarda, maliyetlerle ilgili veriler, önceki bölümde sunulan tekniklerin tanımıyla birlikte verilmiştir. Bunlar, ilgili maliyetlerin büyüklüğünü kabaca göstermektedir. Bununla beraber, bir tekniğin fiili uygulama maliyeti büyük ölçüde örneğin, vergiler, harçlar ve ilgili tesisin teknik özellikleri ile ilgili özel duruma bağlı olacaktır. Bu tesise özgü faktörlerin bu dokümanda tümüyle değerlendirilmesi mümkün değildir. Maliyetlerle ilgili verilerin bulunmadığı durumlarda, mevcut tesislerle ilgili gözlemlerden tekniklerin ekonomik uygulanabilirliğine ilişkin sonuçlar çıkarılmaktadır.

Bu bölümde sunulan genel MET ile, mevcut bir tesisin güncel performansı veya yeni tesis teklifinin değerlendirileceği bir referans noktası oluşturulması amaçlanmaktadır. Böylece, MET'ler, tesis için uygun "MET bazlı" koşulların belirlenmesi veya 9(8) no'lu madde kapsamında genel bağlayıcı kuralların oluşturulmasında yardımcı olacaktır. Yeni tesislerin, burada sunulan genel MET seviyelerinde veya bunlardan daha iyi seviyelerde performans gösterecek şekilde tasarlanabileceği öngörülmektedir. Ayrıca, mevcut tesislerin, her bir durumda tekniklerin teknik ve ekonomik uygulanabilirliğine tabi olarak, genel MET seviyelerine yaklaşabileceği veya bu seviyelerin üzerine çıkabileceği düşünülmektedir.

MET referans dokümanları yasal olarak bağlayıcı standartlar belirlemese de sanayi, Üye Devletler ve halka, tanımlanmış teknikleri kullanırken elde edilebilir tüketim ve emisyon seviyeleri konusunda rehberlik edilmesi için bilgi vermeyi amaçlamaktadır. Herhangi bir belirli durum ile ilgili uygun sınır değerlerin, IPPC Direktif'nin hedefleri ve yerel mülahazalar dikkate alınarak belirlenmesi gerekecektir.

AB-25 inorganik fosfat tesisleri için MET'ler aşağıda verilmektedir:

6.5.1 Yeşil fosforik aside dayalı deterjan sınıfı STPP ürünü

1. Ticari sınıf yeşil fosforik asit tedarikçileriyle, temin edilen asidin kalitesi ile ilgili uzun süreli sözleşmeler yaparak (veya sürdürerek) ve hem asit derişimi hem asidin katışkı içeriğinin düzenli kontrolüyle hammadde ve enerji kullanımının ve STPP üretim tesisinde katı atık deşarjının en aza indirilmesi (bakınız 6.1, 6.2.2, 6.2.3 ve 6.2.4.1 no'lu madde).

Benzer şekilde, doğrudan fosfat kaynağı olarak kullanıldığı durumlarda, fosfat kayasının kalitesi önemlidir.

2. Ticari sınıf “yeşil” fosforik asidin ön öşlem, nötralizasyon ve saflaştırmayı içeren proses işlemlerinin optimizasyonu yoluyla, ana hammadde tüketiminin maksimum, kuru STPP ürünü tonu başına 580 – 605 kg P_2O_5 eşdeğeri ve 570 – 600 kg NaOH eşdeğeri aralığında tutulması (bakınız 6.2.3 ve 6.2.4.1 no’lu madde).
3. Kullanılan “yeşil” asidin kalitesi ve son deterjan sınıfı STPP ürününün kalite gereksinimlerine bağlı olarak, katı atık emisyonlarının, valorizasyonu gerçekleştirilmeyen alçı ve diğer katışkılar dahil kuru STPP ürünü tonu başına 100 – 230 kg katı atığa indirilmesi (örneğin, üretilen alçının etkin bir şekilde valorizasyonu gerçekleştirilecek kalite ve formda olması sağlanarak) (bakınız 6.2.3 ve 6.2.4.1 no’lu madde).
4. Önleyici teknikler ve azaltım tekniklerinin uygun kombinasyonunu uygulayarak havaya verilen flor, fosfat ve toz emisyonlarının sırasıyla 0,5 kg F/ton kuru STPP, 0,5 kg P_2O_5 eşdeğeri/ton kuru STPP (yaş hava akımları) ve 0,9 kg toz/ton kuru STPP’nin (kuru hava akımları) altına indirilmesi (bakınız 6.2.2, 6.2.3 ve 6.2.4.2 - 6.2.4.4 no’lu madde).

İlişkili emisyon seviyesi (İES), toz için $<20 \text{ mg/Nm}^3$ (kuru hava akımları), flor için $<3 \text{ mg F/Nm}^3$ tür (kuru hava akımları).
5. Temin edilen “yeşil” asidin derişimine bağlı olarak, temin edilen asidin derişiminin kontrolü, prosesin optimizasyonu ve işletiminin ileri kontrolüyle, toplam termal enerji kullanımının 5 – 12 GJ / ton kuru STPP ürünü aralığına indirilmesi (bakınız 6.2.3 ve 6.2.4.2 - 6.2.4.3 no’lu madde).

6.5.2 Saflaştırılmış yaş fosforik aside dayalı gıda ve deterjan sınıfı STPP ürünü

1. Gıdı sınıfı fosfatların üretimi için hangisi uygunsa, saflaştırılmış gübre dışı sınıf yaş fosforik asit veya saf termal sınıf fosforik asidi seçerek, çevre üzerindeki etkinin azaltılması (özellikle, prosten kaynaklanan katı atıklar giderilerek ve enerji tüketimi azaltılarak) (bakınız 6.1 ve 6.3.4.1 no’lu madde).
2. Proses parametrelerinin optimizasyonu ve kontrolüyle, ana hammadde tüketiminin maksimum, kuru gıda sınıfı STPP ürünü tonu başına 581 – 588 kg P_2O_5 eşdeğeri ve 545 – 550 kg NaOH eşdeğeri aralığında tutulması (bakınız 6.2.2.3, 6.2.3.6 ve 6.2.4.1 no’lu madde).
3. Önleyici teknikler ve azaltım tekniklerinin uygun kombinasyonunu uygulayarak havaya verilen flor, fosfat ve toz emisyonlarının sırasıyla 0,3 kg F/ton kuru STPP, 0,5 kg P_2O_5 eşdeğeri/ton kuru STPP (yaş hava akımları) ve 0,9 kg toz/ton kuru STPP’nin (kuru hava akımları) altına indirilmesi (bakınız 6.2.2, 6.2.3 ve 6.2.4.2 - 6.2.4.4 no’lu madde).
İlişkili emisyon seviyesi (İES), toz için $<20 \text{ mg/Nm}^3$ (kuru hava akımları), flor için $<3 \text{ mg F/Nm}^3$ tür (kuru hava akımları).
4. Kullanılan saflaştırılmış gübre dışı sınıf yaş fosforik asidin derişimine bağlı olarak, temin edilen asidin derişiminin kontrolü ve düzenli olarak prosesin optimizasyonu, toplam termal enerji tüketiminin 4,8 – 8,3 GJ / ton kuru gıda sınıfı STPP ürünü aralığına indirilmesi (bakınız 6.2.3, 6.2.4.2, 6.2.4.3 ve 6.3.4.1 no’lu madde).

6.5.3 Yem fosfatları - yem sınıfı DCP ürünü

6.5.3.1 Fosforik asit yoluyla üretilen yem fosfatları

1. Yem sınıfı fosfatların üretimi için, yem fosfatlarının üretimine en uygun kalitede, saflaştırılmış gübre dışı sınıf yaş fosforik asidi seçerek, çevre üzerindeki etkinin azaltılması (özellikle, prosten kaynaklanan katı atık miktarları en aza indirilerek ve enerji tüketimi azaltılarak) (bakınız 6.1 no'lu madde).
2. Proses parametrelerinin optimizasyonu ve kontrolüyle, ana hammadde, saflaştırılmış yem sınıfı fosforik asit ve CaO (ve/veya CaCO_3), tüketiminin maksimum, %18 DCP ürünü tonu başına 0,4 – 0,5 ton P_2O_5 eşdeğeri ve 0,2 – 0,3 ton Ca eşdeğeri aralığında tutulması (bakınız 6.4.3.1 no'lu madde).
3. Asit koşullandırma ve reaksiyondan kaynaklanan dökülen malzemelerin geri kazanımı ve su yeniden kullanımı yoluyla, atıksulardaki fosfat içeriğinin 0 – 5 g P / m^3 atıksu'ya indirilmesi (bakınız 6.4.3.1 ve 6.4.4.1 no'lu madde).
4. Önleyici önlemler ile toz giderim tekniklerinin uygun bir kombinasyonunu kullanarak, havaya verilen toplam toz emisyonlarının egzoz gazında $<20 \text{ mg/Nm}^3$ 'e (kuru hava akımları) indirilmesi (bakınız 6.4.3.1 ve 6.4.4.1.2 no'lu madde).
5. Kullanılan saflaştırılmış gübre dışı sınıf yaş fosforik asidin derişimine bağlı olarak, temin edilen asidin derişiminin kontrolü ve düzenli olarak prosesin optimizasyonu, toplam enerji tüketiminin 40 – 350 kWh / ton kuru yem sınıfı 18 % DCP ürünü aralığına indirilmesi (bakınız 6.4.2.1.1 ve 6.4.3.1 no'lu madde).

6.5.3.2 Hidroklorik asit yoluyla üretilen yem fosfatları

1. Yem sınıfı dikalsiyum fosfat üretiminin, potasyum sülfat üretimiyle entegrasyonu, böylece hammadde ve enerji tüketiminin en aza indirilmesinin sağlanmasıyla, çevre üzerindeki etkinin azaltılması (özellikle, hidroklorik asit atık akımı kullanılarak) (bakınız 6.4.4.2.1 no'lu madde).
2. Proses parametrelerinin optimizasyonu ve kontrolüyle, ana hammadde, fosfat kayası, hidroklorik asit ve CaO, CaCO_3 ve/veya Ca(OH)_2 , tüketiminin maksimum, 0,6 - 0,8 ton %100 HCl ve 0,125 – 0,290 ton Ca / %18 DCP ürünü aralığında tutulması (bakınız 6.4.3.2 no'lu madde).
3. Proses sularının arıtılması, su yeniden kullanımı ve sıvı atık işlemi yoluyla, atıksulardaki fosfat içeriğinin 1 – 8 g P / m^3 atıksu'ya indirilmesi (bakınız 6.4.3.2, 6.4.4.2.3 ve 6.4.4.2.5 no'lu madde.)
4. Önleyici önlemler ile toz giderim tekniklerinin uygun bir kombinasyonunu kullanarak, kurutma prosesi kaynaklı havaya verilen toplam toz emisyonlarının 10 – 50 mg toz / Nm^3 egzoz gazı (kuru hava akımları) işletim aralığının alt seviyesine ve diğer adımlardan kaynaklanan havaya verilen toplam toz emisyonlarının, 10 - 20 mg/ Nm^3 (kuru hava akımları) işletim aralığının alt seviyesine indirilmesi (bakınız 6.4.3.2 ve 6.4.4.2.2 no'lu madde).
5. Önleyici önlemler ile ıslak yıkayıcıların uygun bir kombinasyonunu kullanarak ayrıca, koku emisyonlarının azaltılmasını sağlayarak, havaya verilen hidrojen klorür emisyonlarının, 10 – 30 mg HCl / Nm^3 egzoz gazı işletim aralığının alt seviyesine indirilmesi (bakınız 6.4.3.2 ve 6.4.4.2.2 no'lu madde).

6. Proseste kullanılan fosfat kayası saflığının düzenli olarak kontrolüyle, proses kaynaklı katı atık deşarjının, 100 – 240 kg / ton %18 DCP ürününe indirilmesi (bakınız 6.4.3.2 ve 6.4.4.2.4 no'lu madde).
7. İşletim parametrelerinin kontrolü ve prosesin optimizasyonu ile, toplam enerji tüketiminin, 550 – 1150 kWh / ton kuru yem sınıfı %18 DCP ürününe indirilmesi (bakınız 6.4.2.2.1, 6.4.3.2 ve 6.4.4.2.1 no'lu madde).

7 SEÇİLEN ÖRNEK LVIC-S SEKTÖRÜ ÜRÜNLERİ

7.1 Alüminyum florür

7.1.1 Genel bilgiler

Kriyolite ek olarak alüminyum florür (AlF_3) çoğunlukla alüminyum elektrolizinde eritken olarak kullanılmaktadır ancak cam sektöründe ve emaye sektöründe beyaz emaye üretiminde de kullanılmaktadır. Tablo 7.1'de IFPA istatistiklerine [85, EIPPCB, 2004-2005] göre alüminyum florür için tahmin edilen 2003 yılı kapasiteleri (kt/yıl) gösterilmektedir.

Dünya	Kuzey Amerika	Güney Amerika	Batı Avrupa	Doğu Avrupa	Asya	Japonya	Afrika
630	169	15	112	105	189	?	40

Tablo 7.1: 2003 yılında bölgelere göre alüminyum florür kapasiteleri [85, EIPPCB, 2004-2005]

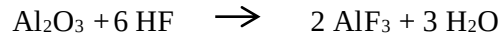
AB/AEA bölgesinde AlF_3 İtalya, Norveç, İspanya ve İsveç'te üretilmekte olup bu bölgedeki toplam üretim miktarı 2000 yılında 106765 tondur [68, Norveç Kirlilik Kontrol Ajansı, 2003].

Alüminyum florür ağırlıklı olarak alüminyum elektroliz hücrelerinin içeriğinin fiziksel özelliklerini (ör. erime noktası) ayarlamak için metal alüminyum üretiminde kullanılmaktadır [6, CEFIC, 2002], ayrıca Demir İçermeyen Metal Endüstrileri ile ilgili MET-Ref'e bakın.

Alüminyum hücrelerin havaya flor emisyonu son 30 yılda önemli ölçüde düşürüldüğünden alüminyum florür tüketimi keskin bir şekilde azalmıştır (kriyolit $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{NaF}$ tüketimi de aynı nedenlerden dolayı azalmıştır).

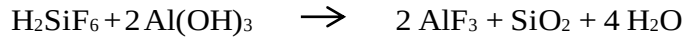
Mevcut durumda AlF_3 üretiminde şu iki ana endüstriyel proses kullanılmaktadır: kuru fluorspar proses ve ıslak fluosilisik asit (FSA) prosesi:

Aşağıdaki reaksiyona göre alümina üzerinde gaz hidrojen florür reaksiyonundan: $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6 \text{HF}$



Aşağıdaki reaksiyona göre yan ürün hekza-fluosilisik asit solüsyonlarının (LVIC-AAF ile ilgili

MET-Ref'e bakın) alüminyum hidroksit ile sıvı faz reaksiyonundan [6, CEFIC, 2002]:



Kuru fluorspar prosesi sonucunda yüksek yoğunluklu (1,4 – 1,6 kg/l) AlF_3 ürünü ortaya çıkarken ıslak proses sonucunda düşük yoğunluklu (0,7 – 0,8 kg/l) ürün ortaya çıkar. Yüksek yoğunluklu AlF_3 nokta besleyiciler kullanılan alüminyum izabe tesisleri için tercih edilen üründür.

İsveç'ten alınan bilgilere göre [85, EIPPCB, 2004-2005] alüminyum eritmede tercih edilen yoğunluk Al_2O_3 yoğunluğuna eşittir. Tüm besleme sistemlerinde hem düşük yoğunluklu hem yüksek yoğunluklu AlF_3 kullanılabilir. Düşük yoğunluklu AlF_3 ürünü, safsızlık içeriği daha fazla olan yüksek yoğunluklu ürüne kıyasla daha yüksek miktarda AlF_3 içermektedir.

Yüksek yoğunluklu AlF_3 üretiminde (kuru fluospar prosesi) bir ton AlF_3 başına 2,4 ton atık anhidrat oluşur.

Islak FSA prosesinde (düşük yoğunluklu AlF_3 üretimi) bir ton AlF_3 başına 0,67 ton yan ürün SiO_2 ve 0,26 ton CaF_2 oluşur [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.1.2 Uygulanan endüstriyel prosesler

7.1.2.1 Kuru fluorspar prosesi

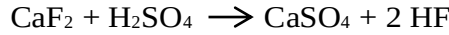
Islak FSA prosesi giderek daha önemli hale gelse de kuru fluorspar prosesi dünya genelinde en sık kullanılan proses olup toplam AlF_3 üretiminin yaklaşık %65'i bu prosesle üretilmektedir. Kuru fluorspar prosesinde ana hammaddeler fluorspar (CaF_2), alüminyum hidroksit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) ve sülfürik asittir (H_2SO_4). Fluorspar madenlerden elde edilir.

Prosesin iki ana adımı şunlardır:

- (1) Fluorspar ve sülfürik asitten gaz HF üretimi
- (2) Gaz HF ve $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'den AlF_3 üretimi (Al_2O_3 'e aktive edilir).

7.1.2.1.1 Gaz HF üretimi

Kuru fluorspar ve sülfürik asit (ayrıca LVIC-AAF ile ilgili MET-Ref'e bakın) önceden 120 – 150 °C'ye ısıtılabilir ve genellikle ön reaktör aracılığıyla döner fırına beslenebilir. Ön reaktörde kalma süresi genellikle birkaç dakikadır ve dönüşüm oranı genellikle %30-50'dir. Dönüşüm, reaktant sıcaklığının fırın çıkışında 200 – 300 °C'ye yükseldiği doğrudan veya dolaylı olarak ısıtılan döner fırında tamamlanır. Döner fırında kalma süresi genellikle 4-6 saattir. Genel reaksiyon aşağıdaki denklemle açıklanabilir:



Reaksiyon endotermiktir, bu yüzden tamamlanması için sürekli ısı girişine ihtiyaç vardır. Fluorsparın kurutulması, reaktantların ön ısıtması ve döner fırınının ısıtılması için genellikle yağ veya gaz kullanılır.

Üreticilerden bazıları HF gazı AlF_3 reaktörüne doğrudan eklerken bazıları ise sonradan buharlaşan sıvı HF aracılığıyla eklemektedir. Bahsedilen bu ikinci proses genellikle ıslak HF prosesi olarak adlandırılır ve dünyadaki AlF_3 üretiminin yaklaşık %18'i bu şekilde gerçekleştirilir.

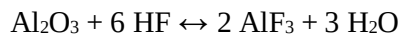
Sentetik anhidrit döner fırın çıkışından atık ürün olarak alınır ve katı atık sahasına taşınır veya bulamaç olarak denize dökülür. Ancak, anhidrit atık işlenerek satılabilir bir ürüne dönüştürülebilir. Daha sonra anhidrit soğutulur ve ürün gerekli inceliğe öğütülmeden önce sülfürik asit kalıntıları kireçle nötralize edilir.

Sentetik anhidritin doğal anhidrit ile karşılaştırıldığında bazı önemli avantajları vardır, bunlardan en önemlileri ise ince kristal yapısı ve değişmeyen kimyasal bileşimidir. AlF_3 tesislerinden gelen sentetik anhidrit genellikle kendiliğinden tesviyeli katların üretiminde, çimento üretiminde katkı maddesi olarak ve gübre endüstrisinde kullanılmaktadır.

Döner fırından çıkan atık gaz %40-100 oranında HF içermektedir ve AlF_3 sentezinde kullanılmadan önce toz, elemental kükürt ve diğer safsızlıkları uzaklaştırmak için temizleyicilerden geçirilir.

7.1.2.1.2 AlF_3 reaksiyonu

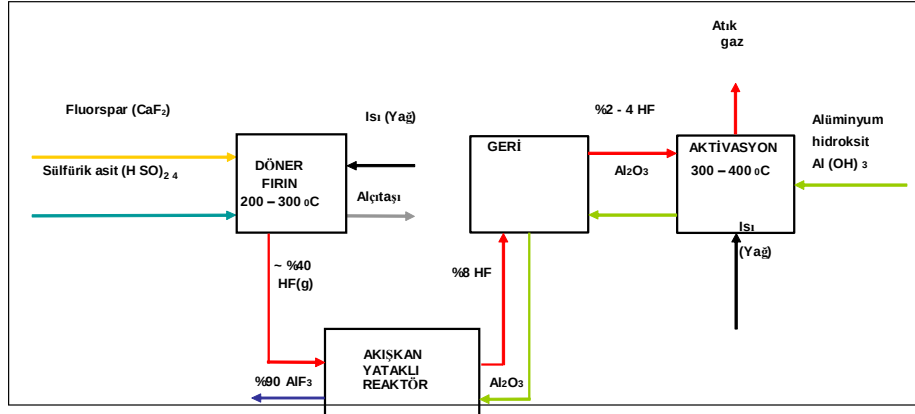
$\text{Al}(\text{OH})_3$ yaklaşık 400 °C'ye ısıtılarak Al_2O_3 'e dönüştürülür ve ardından Al_2O_3 aşağıdaki genel denkleme göre gaz HF ile reaksiyonun meydana geldiği akışkan yataklı reaktöre gönderilir:



Bu reaksiyon tek veya çok akışkan yataklı reaktörde gerçekleşir. Reaksiyon ekzotermik olup yalnızca başlangıçta reaktörü ısıtmak için harici ısıya ihtiyaç vardır.

HF geri kazanım sistemine bağlı olarak alüminyum florür reaktörüne giren HF bazında %94-98 verim elde edilir.

Kuru fluorspar prosesiyle alüminyum florür üretiminin akış şeması Şekil 7.1'de verilmektedir.



Şekil 7.1: Kuru fluorspar prosesiyle alüminyum florür üretiminin akış şeması [68, Norveç Kirlilik Kontrol Ajansı, 2003]

7.1.2.1.3 Azaltma teknikleri

AlF_3 üretiminden çıkan atık gazlar, atmosfere verilmeden önce HF, kükürt bileşenleri ve tozun uzaklaştırılması için siklonlardan (toz için ön işlem) ve bir veya birden fazla ıslak gaz yıkama ünitesinden geçirilerek temizlenir. Bu tip arıtma sisteminde HF emisyonları %99 azaltılır.

Fluarsparın kurutulması sonucunda ve hammadde (fluorspar, kireç) ve ürünlere (AlF_3 , anhidrit) ait depolama silolarından çıkan toz emisyonlarını azaltmak için torba filtreler kullanılır.

Anhidrit atıklar geri kazanılabilir ve yukarıda belirtildiği gibi işlemlerden geçirilerek satılabilir bir ürüne dönüştürülebilir. Katı atık sahasının atık depolama sahasıyla ilgili AB Direktifinin hükümlerine uygun şekilde işletilmesi kaydıyla kalan alçıtaşı katı atık sahasına gömülebilir.

Anhidrit atıkların deniz suyu ortamına bertarafı, yalnızca sahaya özgü değerlendirme sonucunda bunun çevresel açıdan kabul edilebilir olduğu ve AB Su Çerçeve Direktifinin gereksinimlerini ihlal etmediği sonucuna varılırsa düşünülebilir [68, Norveç Kirlilik Kontrol Ajansı, 2003].

7.1.2.2 Islak FSA prosesi

Dünyadaki AlF_3 üretiminin yaklaşık %17'si bu prosesle üretilmekte olup bu proses giderek daha fazla önem kazanmaktadır [85, EIPPCB, 2004-2005]. Kullanılan ana hammaddeler, flor kaynağı olan fluosilisik asit (H_2SiF_6) ve alüminyum hidroksittir ($Al(OH)_3$).

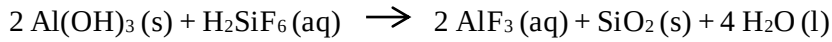
Fluosilisik asit (FSA), apatitin (veya fosfatlı kayaç) fosforik asit ve fosfat gübrelerine dönüşmesinin yan ürünüdür (LVIC-AAF ile ilgili MET-Ref'e bakın) ve dünyanın belirli bölgelerinde kolayca bulunabilir.

Dünya genelinde FSA üretimi 1998 yılında 1650000 ton olup günümüzde bunun yalnızca küçük bir bölümü yeniden kullanılmaktadır. FSA, fosforik asit/fosfat gübre endüstrilerinde potansiyel bir kirlilik sorunu teşkil eder ve bu nedenle AlF_3 üretiminde değerlendirilmesi faydalıdır [68, Norveç Kirlilik Kontrol Ajansı, 2003].

FSA prosesi dört ana adımda gerçekleşmektedir: reaksiyon, kristalizasyon, kurutma ve kalsinasyon [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.1.2.2.1 Reaksiyon adımı

Reaksiyon adımıda fluorosilik asit ısıtılır ve bir reaktörde alüminyum hidroksit ile karıştırılır. Reaksiyon ekzotermiktir, bu nedenle reaksiyon karışımının sıcaklığı yaklaşık 100 °C'ye yükselir. Reaksiyon sırasında amorf silika çökeltisi (SiO_2) ve sulu AlF_3 çözeltisi oluşur. Genel reaksiyon:



Çöken silika süzülerek alüminyum florürden alınır.

7.1.2.2.2 Kristalizasyon

Amorf SiO_2 sıvıdan ayrıldıktan sonra yarı kararlı AlF_3 çözeltisi kristalizatörlere aktarılır, burada katı alüminyum florür trihidrata ($AlF_3 \cdot 3H_2O$) kristalizasyon gerçekleşir. Oluşan alüminum florür trihidrat kristalleri sulu fazdan ayrılır. Kristaller yaklaşık %5-10 oranında serbest nem tutar. Sulu fazın pH'ı kireçle ayarlanır ve bunun sonucunda oluşan kalsiyum florür çökeltisi (CaF_2) ise sıvıdan ayrılır.

7.1.2.2.3 Kurutma

Santrifüjleme sonrasında $AlF_3 \cdot 3 H_2O$ kristalleri kurutma adımına geçirilir. Katı madde kurutma adımından çıktığında yaklaşık olarak $AlF_3 \cdot 0.15 H_2O$ 'a eşit bir bileşime sahiptir.

7.1.2.2.4 Kalsinasyon

Kristal suyun son fraksiyonlarını uzaklaştırmak için kalsinasyona ihtiyaç vardır. Malzeme yüksek sıcaklıkta çalışan bir kalsinasyon fırınına gönderilir. Sonuçta oluşan ürün susuz AlF_3 'tür.

Tüm atık gazlar, absorpsiyon kulelerinde yıkanmadan önce tozların uzaklaştırılması için torba filtrelerden geçirilir böylece atmosfere salınmadan önce gazların flor içeriği minimuma indirilir. Prosesten çıkan sıvı atık, yıkama suyu, ana sıvı ve temizleme suyundan oluşur. Bu sular toplanarak kireç ile nötrleştirilir, bunun sonucunda ağırlıklı olarak kalsiyum florür oluşur, bu da depoya gönderilir veya satılabilir ürüne dönüştürülür.

7.1.3 Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri

7.1.3.1 Kuru fluorspar prosesi

Kuru fluorspar prosesine ait tipik tüketim seviyeleri Tablo 7.2'de özetlenmektedir [68, Norveç Kirlilik Kontrol Ajansı, 2003]

Hammadde/enerji taşıyıcı	Tipik özgül tüketim seviyeleri (Üretilen bir ton AlF_3 başına)
CaF_2	1,54 t/t
H_2SO_4	1,85 t/t
$\text{Al}(\text{OH})_3$	1,03 t/t
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ ⁽²⁾	0,03 t/t
Yakıt, HF bölümü ⁽³⁾	(4,5 GJ/t)
Yakıt, AlF_3 bölümü ⁽¹⁾	Her ilk çalıştırmada 21 GJ
Elektrik	0,165 MWh/t
Buhar	0,2 t/t

⁽¹⁾ Yalnızca soğuk koşullarda reaktörün devreye alınması sırasında kullanılır
⁽²⁾ Norveç'teki tesis için tipik. Aslında $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tüketimi pek çok faktöre bağlıdır
⁽³⁾ HF ünitesinin AlF_3 tesisinin tümleşik bir parçası olduğu Norveç'teki tesis için tipiktir. Yakıt tüketimi, AlF_3 tesisi ve ıslak FSA prosesi ile karşılaştırma için seçilen 'akü sınırlarına' bağlıdır, bu yakıt kullanımı dikkate alınmamalıdır. Ayrıca LVIC-AAF ile ilgili MET-Ref'e bakın.

Tablo 7.2: Hammadde ve enerji taşıyıcı tüketimi
[68, Norveç Kirlilik Kontrol Ajansı, 2003], [85, EIPPCB, 2004-2005]

Norveç'te kuru fluorspar prosesi kullanılan bir AlF_3 tesisinden havaya yayılan özgül emisyon örneği Tablo 7.3'te gösterilmektedir.

Bileşen	Özgül emisyonları (Üretilen bir ton AlF_3 başına)
SO_2 ⁽¹⁾	0,07 kg/t
NO_x ⁽¹⁾	0,39 kg/t
CO_2 ⁽¹⁾	0,41 ton/t
Florür ⁽³⁾	0,01 kg/t
Toz ⁽³⁾	0,05 kg/t
Hg ⁽²⁾	0,08 g/t

⁽¹⁾ HF ünitesinin AlF_3 tesisinin tümleşik bir parçası olduğu ve yakıt olarak hafif yağ kullanılan Norveç'teki tesis için tipiktir. Doğal gaz kullanılan yerlerde emisyon seviyeleri daha düşüktür.
⁽²⁾ Verileri burada sunulan Norveç'teki tesis için normaldir. Diğer kaynaklara (IFPA, İtalya) göre havada Hg emisyonu bulunması için bir neden yoktur.
⁽³⁾ Kuru AlF_3 fluorspar prosesi için yalnızca F ve toz emisyonları normal kabul edilir (IFPA, İtalya).

Tablo 7.3: Havaya salınan emisyonlar – kuru fluorspar AlF_3 üretim prosesi (2001) [68, Norveç Kirlilik Kontrol Ajansı, 2003], [85, EIPPCB, 2004-2005]

Norveç'te kuru fluorspar prosesi kullanılan bir AlF_3 tesisinden suya yayılan özgül emisyon örneği Tablo 7.4'te gösterilmektedir.

Bileşen ⁽²⁾	Özgül deşarjlar (üretilen bir ton AlF_3 başına)
Anhidrit	2,4 t/t ⁽¹⁾
SO_2	71,7 kg/t
Florür	5,1 kg/t
Hg	0,04 g/t
Pb	0,16 kg/t
Sülfürik asit	15,0 kg/t

⁽¹⁾ Toplam miktarın bir bölümü ürün olarak satılmıştır.
⁽²⁾ Verileri burada sunulan Norveç'teki tesis için normaldir- denize bertaraf yolu.

Tablo 7.4: Denize deşarjlar – kuru fluorspar AlF_3 üretim prosesi (2001) [68, Norveç Kirlilik Kontrol Ajansı, 2003], [85, EIPPCB, 2004-2005]

Norveç'teki AlF_3 tesisin anhidrit için genellikle denize bertaraf yolunu kullandığı vurgulanmalıdır. Bu, tipik AlF_3 tesisinden suya yapılan deşarjların F, askıda katı madde ve SO_4 içerdiği normal durumun bir istisnasıdır.

Bölgede yapılan yaygın su arıtma faaliyetleri ve alıcı ortamın absorpsiyon kapasitesinin farklı olması nedeniyle tam değerleri tespit etmek mümkün değildir- CWW ile ilgili MET-Ref'e bakın.

Çamurda bulunan kirleticiler göz önünde bulundurularak alternatif bertaraf yöntemleri (anhidriti katı atık sahasına gömme veya yeniden kullanma) değerlendirilmelidir [85, EIPPCB, 2004-2005] – ayrıca LVIC-AAF ile ilgili MET-Ref'e bakın.

7.1.3.2 Islak FSA prosesi

Islak fluorosilik asit prosesi için tipik tüketim seviyeleri aşağıda Tablo 7.5'de özetlenmektedir.

Hammadde/ enerji taşıyıcı	Tipik özgül tüketim seviyeleri (Üretilen bir ton AlF_3 başına)
Fluosilik asit (%100 H_2SiF_6)	1,2 t/t ⁽¹⁾
$Al(OH)_3$	1,03 t/t ⁽²⁾
$Ca(OH)_2$	0,09 t/t ⁽³⁾
Yakıt (LPG + doğal gaz)	1,37 MWh/t ^{(4) (5)}
Elektrik	0,3365 MWh/t

⁽¹⁾ Polonya verilerine göre [79, BIPROK WAS, 1985-1995]
⁽²⁾ Islak FSA prosesinde $Al(OH)_3$ tüketimi kuru fluorspar prosesinde olduğu gibi belirtilir.
⁽³⁾ İsveç'teki tesis için normaldir. Aslında $Ca(OH)_2$ tüketimi pek çok faktöre bağlıdır
⁽⁴⁾ Flor içeriğinin (H_2SiF_6) AlF_3 tesisi dışından temin edildiği İsveç'teki tesis için normaldir. Yakıt tüketimi, AlF_3 tesisi için seçilen 'tesis sınırlarına' bağlıdır.
⁽⁵⁾ Doğal gazla ısıtılan buhar jeneratörü. Buhar için enerji tüketimi yakıtı dahil edilmiştir.

Tablo 7.5: Islak FSA prosesinde hammadde ve enerji tüketimi [68, Norveç Kirlilik Kontrol Ajansı, 2003], [85, EIPPCB, 2004-2005]

İsveç'te ıslak fluorspar prosesi kullanılan bir AlF_3 tesisinden havaya yayılan özgül emisyon örnekleri Tablo 7.6'da gösterilmektedir.

Bileşen	Özgül emisyonları (Üretilen bir ton AlF_3 başına)
NO_x ⁽¹⁾	0,21 kg/t
CO_2 ⁽¹⁾	277 kg/t
Florür ⁽²⁾	0,015 kg/t
Toz ⁽²⁾	0,004 kg/t

⁽¹⁾ LPG ve doğal gazın yakıt olarak kullanıldığı ve ıslak FSA prosesi kullanılan İsveç'teki tesis için normaldir.
⁽²⁾ Verileri burada sunulan İsveç'teki AlF_3 için normaldir.

Tablo 7.6: Islak FSA prosesi kullanılan AlF_3 tesisinden havaya yayılan emisyonlar [68, Norveç Kirlilik Kontrol Ajansı, 2003], [85, EIPPCB, 2004-2005]

İsveç'te ıslak FSA prosesi kullanılan bir AlF_3 tesisinden suya yayılan özgül emisyon örnekleri Tablo 7.7'de gösterilmektedir.

Bileşen ⁽¹⁾	Özgül deşarjlar (üretilen bir ton AlF ₃ başına)
SO ₂	0,0048 kg/t
Florür	0,107 kg/t
Hg	0,62 mg/t
Pb	5,98 mg/t
⁽¹⁾ Verileri burada sunulan İsveç'teki AlF ₃ için normaldir. Hem yan ürün olarak üretilen sentetik silikanın (0,67 t SiO ₂ /t AlF ₃) hem de kalsiyum florürün (0,26 t CaF ₂ /t AlF ₃) satıldığına dikkat edilmelidir.	

Tablo 7.7: Islak FSA prosesi kullanılan AlF₃ tesisinden suya yayılan emisyonlar [68, Norveç Kirlilik Kontrol Ajansı, 2003], [85, EIPPCB, 2004-2005]

7.1.4 Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler

Bu bölümde, belge kapsamındaki endüstrilerde yüksek seviyede çevre korumasına ulaşma potansiyeline sahip olmak için genel olarak göz önünde bulundurulacak teknikler açıklanmaktadır. Yönetim sistemleri, prosese entegre teknikler ve boru sonu teknikleri dahil edilmektedir ancak optimum sonuçlar aranırken bu üçü belirli ölçüde birbiriyle örtüşmektedir. Koruma, kontrol, en aza indirme ve geri dönüşüm prosedürleri ve ayrıca malzemenin ve enerjinin yeniden kullanılması göz önünde bulundurulur.

Teknikler, EKÖK hedeflerine ulaşmak için tek tek veya birleştirilerek sunulabilir. Direktife ait Ek IV'de MET'yi belirlerken dikkate alınacak genel hususlar listelenmektedir ve bu bölümdeki tekniklerde bu hususların biri veya birden fazlası ele alınacaktır.

Teknikleri karşılaştırmak ve Direktifte verilen MET tanımına göre objektif bir değerlendirme yapabilmek için her bir tekniği özetlerken olabildiğince standart bir yapı kullanılır.

Bu bölümün içeriği kapsamlı teknik listesi değildir. MET çerçevesi kapsamında eşit ölçüde geçerli başka teknikler mevcut olabilir veya geliştirilebilir.

Tablo 7.8'de gösterildiği gibi her bir tekniği özetlemek için genellikle standart bir yapı kullanılır:

Değerlendirilen bilgi türü	Dahil edilen bilgi türü
Tanım	Tekniğin teknik tanımı
Elde edilen çevresel faydalar	Elde edilen emisyon değerleri ve verimlilik performansı dahil olmak üzere tekniğe (proses veya azaltma) göre ele alınacak ana çevresel etkiler. Tekniğin diğerlerine kıyasla çevresel faydaları
Çapraz ortam etkileri	Tekniğin uygulanmasının sebep olduğu yan etkiler ve dezavantajlar. Diğerleriyle karşılaştırmalı olarak tekniğin çevresel sorunlarıyla ilgili ayrıntılar
İşletim verileri	Emisyonlar/atıklar ve tüketimle (hammadde, su ve enerji) ilgili performans verileri. Tekniğin uygulama kısıtlamaları, güvenlik hususları, çıktı kalitesi vb. dahil olmak üzere tekniğin nasıl uygulanacağı, sürdürüleceği ve kontrol edileceğiyle ilgili diğer faydalı bilgiler.
Uygulanabilirlik	Tekniğin uygulanması ve iyileştirilmesiyle ilgili faktörlerin göz önünde bulundurulması (ör. alan kullanılabilirliği, proses özgü faktörler)
Ekonomi	Maliyetler (yatırım ve işletme) ve olası tasarruflarla (ör. hammadde tüketimini azaltma, atık ücretleri) ve ayrıca tekniğin kapasitesiyle ilgili bilgiler
Uygulama için itici güç	Tekniğin uygulanma sebepleri (ör. başka bir mevzuat üretim kalitesini iyileştirme)
Örnek tesisler	Tekniğin kullanılacağına bildirildiği bir tesise ait referans
Referans literatür	Teknikle ilgili daha fazla bilginin bulunabileceği literatür

Tablo 7.8: Bu bölümde açıklanan her teknik için bilgi dökümü

Burada ayrıca, EKÖK tesisleriyle ilgili olarak işletmecilerin tasarım, inşa, bakım, işletme ve işletmeden alma konularını sistematik olarak ele almak için kullanılabileceği bir araç olan Çevre Yönetim Sistemi (ÇYS) ile ilgili temel bilgilerin yer aldığı Bölüm 8.9'a atıfta bulunmaktadır.

Kimya endüstrisinde yaygın olarak kullanılan teknikler Bölüm 7, Kısım 4'e dahil edilmemiştir (CWW ile ilgili MET-Ref'e bakın).

7.1.4.1 Kuru fluorspar prosesiyle AlF_3 üretimi

Kuru fluorspar prosesiyle alüminyum florür üretimi dünyada en çok kullanılan üretim yöntemidir, bu proste ana proses girdileri fluorspar, sülfürik asit, alüminyum hidroksit ve yakıt (ısıtma yağı veya doğal gaz gibi), ana proses çıktıları ise alüminyum florür ürünü, sentetik anhidrit ve atık gazdır. Kuru fluorspar prosesiyle alüminyum florür üretimi konusunda MET belirlemek için değerlendirmek üzere aşağıdaki üç teknik belirlenmiştir.

7.1.4.1.1 Saf hammadde kullanımı ve sentetik anhidrit geri kazanımı

Tanım

Hammaddelerde değişken miktarlarda cıva ve kurşun gibi eser elementler bulunur. Yüksek kalitede AlF_3 ürünü elde etmek ve prosteden sentetik anhidritin geri kazanılmasını sağlamak için alternatifler mevcut olduğunda daha az eser element içeren hammaddeler kullanılır. Sentetik anhidrit prosteden atık ürün olarak çıkar. Ancak, işlenerek satılabilir bir ürüne dönüştürülebilir. Daha sonra anhidrit soğutulur ve ürün gerekli inceliğe öğütülmeden önce sülfürik asit kalıntıları kireçle nötrale edilir. Sentetik anhidritin doğal anhidrit ile karşılaştırıldığında bazı önemli avantajları vardır, bunlardan en önemlileri ise ince kristal yapısı ve değişmeyen kimyasal bileşimidir. AlF_3 tesislerinden gelen sentetik anhidrit genellikle kendiliğinden tesviyeli katların üretiminde, çimento üretiminde katkı maddesi olarak ve gübre endüstrisinde kullanılmaktadır.

Sentetik anhidrit kuru fluorspar prosesinin ana atık ürünüdür. Atık anhidrit satılabilir ürüne dönüştürüldüğünde prosesin genel verimi artmakta ve böyle olmasa bertaraf edilecek olan atık miktarı azaltılmaktadır.

Sentetik anhidriti satma imkânı yoksa katı atık sahasının Atıkların Düzenli Depolanmasına ilişkin AB Direktifinin hükümlerine uygun olarak işletilmesi kaydıyla atık anhidritin atık sahasına depolanması düşünülebilir.

Alçıtaşı atığının deniz suyu ortamına bertarafı yalnızca sentetik anhidriti satmak mümkün değilse ve sahaya özgü değerlendirme sonucunda bunun çevresel açıdan kabul edilebilir olduğu ve AB Su Çerçeve Direktifinin gereksinimlerini ihlal etmediği sonucuna varılırsa düşünülebilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Katı atık sahasına depolanacak veya bulamaç olarak bulamaç olarak denize boşaltılacak sentetik anhidritin en azından bir bölümü geri kazanılır ve kullanılır.

Çapraz ortam etkileri

AlF_3 üretimi sonucu oluşan sentetik anhidrit, titanyum dioksit üretiminden çıkan beyaz alçıtaşı ve doğal anhidrit ile pazar rekabetini paylaşır.

İşletim verileri

Üretilen bir ton AlF_3 başına 2,4 ton kadar sentetik anhidrit oluşur (yukarıdaki Bölüm 7.1.3.1 'e bakın). AlF_3 üretiminde kullanılan hammaddeler ne kadar safsa sentetik anhidrit yan ürününün kalitesi ve satış beklentileri de o kadar yüksek olur.

Uygulanabilirlik

Kuru fluorspar prosesiyle AlF_3 üreten tesislerde uygulanabilir.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç

Bertaraf edilecek atık miktarını azaltarak çevreyi korumak.

Örnek tesisler

Bu teknik kısmi olarak Norveç'teki AlF_3 tesisinde uygulanmaktadır (bkz. Tablo 7.4).

Referans literatür

[68, Norveç Kirlilik Kontrol Ajansı, 2003].

7.1.4.1.2 Sıcak proses gazlarından enerji geri kazanımıTanım

Sıcak proses gazlarının kurutma ve ön ısıtma amacıyla kullanılması, genel ve özel enerji tüketimini azaltmak için dikkate alınması gereken bir tekniktir.

Elde edilen çevresel faydalar

AlF_3 üretimi için daha az enerji gerekir. Böylece ısıtma yağı veya doğal gaz gibi yakıtlar daha az kullanılır ve yakıtların yanması sonucunda oluşan gaz emisyonlar azalır.

Çapraz ortam etkileri

Bu tekniğin uygulanmasının herhangi bir yan etkisi veya dezavantajı yoktur.

İşletim verileri

Ayrıntılı veri gönderilmedi. Aşağıda ekipman çıkışlarında gazların yaklaşık sıcaklık aralığı gösterilmektedir:

- Döner fırın, yaklaşık 200 – 300 °C
- Aktivatör, yaklaşık 300 – 400 °C
- Akışkan yataklı reaktör, yaklaşık 500 – 600 °C.

Sıcak proses gazları ve hammaddeler arasındaki sıcaklık gradyanları, sıcak proses gazlarından enerjiyi geri kazanacak ve bunu fluorsparın kurutulmasında ve reaktantların ön ısıtmasında kullanacak kadar yüksektir.

Uygulanabilirlik

Kuru fluorspar prosesiyle AlF_3 üreten tesislerde uygulanabilir.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç

Prosesin enerji verimliliğinde artış, AlF_3 üretim maliyetinde azalma.

Örnek tesisler

Bu teknik Norveç'teki AlF_3 tesisinde uygulanmaktadır.

Referans literatür

[68, Norveç Kirlilik Kontrol Ajansı, 2003].

7.1.4.1.3 AlF₃ üretimi sonucunda ortaya çıkan atık gazların ve tozun azaltılması**Tanım**

Kuru fluorspar prosesiyle AlF₃ üretimi sonucu ortaya çıkan atık gazlar florür ve kükürt bileşenleri içermektedir ve atmosfere verilmeden önce gaz yıkama işleminden geçirilmeleri gerekir. Çıkış gazında kabul edilebilir konsantrasyonlara ulaşmak için bir dizi yıkama adımı uygulamak gerekebilir.

Hammadde depolama silolarından çıkan atık hava ve ayrıca çeşitli kurutma işlemleri sonucu oluşan ürünler kuru filtre sistemlerinde arıtılabilir. İyi tasarlanmış, bakımları düzgün yapılan ve düzgün kullanılan torba filtrede bazı toz türleri için çıkış gazında 1 – 5 mg/Nm³ konsantrasyonlara ulaşılabilir.

Hammaddeler, toprağa ve suya toz emisyonları ve tahliyeleri en aza indirilecek şekilde kullanılır ve depolanır. Depolama Kaynaklı Emisyonlarla ilgili MET-Ref'te açıklanan teknikler bu bağlamla ilişkilidir.

Elde edilen çevresel faydalar

Havaya salınan emisyon seviyelerinde azalma. Tablo 7.3'te yer alan verilere bakın.

Çapraz ortam etkileri

Bu tekniğin uygulanmasının herhangi bir yan etkisi veya dezavantajı yoktur.

İşletim verileri

Ayrıntılı veri gönderilmedi. Tablo 7.3'e bakın.

Uygulanabilirlik

Kuru fluorspar prosesiyle AlF₃ üreten tesislerde uygulanabilir.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç

Çevrenin korunması.

Örnek tesisler

Bu teknik Norveç'teki AlF₃ tesisinde uygulanmaktadır.

Referans literatür

[68, Norveç Kirlilik Kontrol Ajansı, 2003].

7.1.4.2 Islak fluosilisik asit prosesiyle AlF₃ üretimi**Tanım**

Islak fluosilisik asit prosesiyle alüminyum florür üretimi ikinci AlF₃ üretim prosesi yöntemidir, bu proseste ana proses girdileri fluosilisik asit ve alüminyum hidroksit, ana proses çıktıları ise alüminyum florür ürünü ve yan ürün ham silikadır, kalsiyum florür ise ikinci yan üründür.

Fluosilisik asit (FSA), gübre endüstrisinin yan ürünüdür ve genellikle fosforik asit ve/veya fosfat gübre üretilen kimyasal endüstriyel komplekslerde kullanılır. FSA, bu endüstrilerde kirlilik problemi oluşturur ve bu nedenle FSA'nın AlF₃ üretiminde kullanılması faydalıdır.

Farklı ıslak FSA proses yapılandırmaları ve ekipman düzenlemeleri mümkündür, bu prosesin en karakteristik özelliği, aksi halde nötralize edilerek atık su sistemine boşaltılmak zorunda kalınacak fluosilisik asidin değerlendirilmesidir.

Proses iyileştirmelerinin genel amacı yan ürün ham silika ve kalsiyum florürü satılabilir ürüne dönüştürme oranını en yükseğe çıkarmaktır, böylece prosesin genel verimi artacak ve prosesden çıkan katı atık miktarı azalacaktır.

Elde edilen çevresel faydalar

Fluorsilisik asidin en azından bir bölümünün kullanılması, çevreye çok zararlı flor bileşiklerinin deşarjı.

Çapraz ortam etkileri

Ham silikan yan ürününden ayrı olarak proste bir çamur üretilir ve bu çamur hammaddelerde bulunan safsızlıklardan kaynaklı kalsiyum, alüminyum ve silika bileşikleri içerir.

İşletim verileri

Yukarıdaki Bölüm 7.1.2.2 ve 7.1.3.2 'ye bakın. AlF_3 ürününün hem kurutulmasında hem kalsinasyonda yanıcı maddeler (PLG veya doğal gaz) kullanılır. Prosten çıkan gazlar yıkanarak atmosfere verilmeden önce flor uzaklaştırılır.

Prosten çıkan sıvı atık, yıkama suyu, ana sıvı ve temizleme suyundan oluşur. Bu sular toplanarak kireç ile nötrleştirilir, bunun sonucunda ağırlıklı olarak kalsiyum florür oluşur, bu da depoya gönderilir veya satılabilir ürüne dönüştürülür.

Uygulanabilirlik

Islak FSA prosesiyle AlF_3 üreten tesislerde uygulanabilir.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç

Atık sulara bertaraf edilecek atık fluosilisik asit miktarını azaltarak çevreyi korumak.

Örnek tesisler

İsveç'te ıslak FSA prosesi kullanılan AlF_3 tesisi. Yakın zamana ait başka bir bilgi bulunmamaktadır. 1980'li yıllarda ıslak FSA prosesi Polonya, Romanya, Tunus ve Japonya'da da işletilmiştir.

Referans literatür

[68, Norveç Kirlilik Kontrol Ajansı, 2003], [79, BIPROK WAS, 1985-1995], [85, EIPPCB, 2004-2005], [48, W. Buchner ve ark., 1989].

7.1.5 Alüminyum florür üretimi için Mevcut En İyi Teknikler

Bu bölümü ve içeriğini anlaması için okuyucunun dikkati bu belgenin önsözüne ve özellikle önsözün beşinci bölümüne ("Bu belgenin anlaşılması ve kullanılması") yönlendirilmektedir. Bu bölümde sunulan teknikler ve ilgili emisyon ve/veya tüketim seviyeleri veya seviye aralıkları, aşağıdaki adımlardan oluşan iteratif bir süreçle değerlendirilmiştir:

- Sektöre yönelik temel çevresel sorunların belirlenmesi
- Bu temel sorunların çözümüyle en alakalı tekniklerin incelenmesi
- Avrupa Birliği ve dünya genelinde mevcut veriler doğrultusunda en iyi çevresel performans seviyelerinin belirlenmesi
- Bu performans seviyelerinin ulaşıldığı koşulların (örneğin, maliyet, çapraz ortam etkileri) ve tekniklerin uygulanmasındaki temel itici güçlerin incelenmesi
- Direktif, Madde 2(11) ve Ek IV'e göre genel anlamda bu sektör için mevcut en iyi tekniklerin (MET) ve ilgili emisyon ve/veya tüketim seviyelerinin seçilmesi.

Avrupa EKÖK Bürosu ve ilgili Teknik Çalışma Grubunun (TÇG) uzman kararı bu adımların her birinde ve bilgilerin burada sunulma şeklinde kilit bir rol oynamıştır.

Bu değerlendirmeye dayanarak teknikler ve genel olarak sektöre uygun olduğu düşünülen ve pek çok durumunda sektördeki bazı tesislerin mevcut performansını yansıtan MET kullanımıyla ilişkili mümkün olabilecek tüketim ve emisyon seviyeleri bu bölümde sunulmaktadır. 'Mevcut en iyi tekniklerle ilişkili' emisyon veya tüketim seviyelerinin sunulduğu yerlerde MET tanımının doğasında bulunan maliyetler ve avantajlar dengesi göz önünde bulundurularak bu seviyelerin açıklanan tekniklerin bu sektörde uygulanmasının bir sonucu olarak öngörülen çevresel performansı yansıttığı anlaşılmalıdır. Ancak, bunlar emisyon veya tüketim sınır değerleri değildir ve bu şekilde anlaşılmamalıdır. Bazı durumlarda daha iyi emisyon veya tüketim seviyelerine ulaşmak teknik olarak mümkün olabilir, ancak maliyetler veya çapraz ortam hususları nedeniyle bunlar sektörün tamamı için MET olarak uygun kabul edilmemektedir. Ancak, söz konusu seviyeler özel itici kuvvetlerin bulunduğu daha özel durumlarda makul kabul edilebilir.

MET kullanımıyla ilişkili tüketim ve emisyon seviyeleri, belirtilen referans koşullarla (ör. ortalama alma süreleri) birlikte değerlendirilmelidir.

Yukarıda açıklanan 'MET ile ilişkili seviyeler' kavramı, bu belgenin başka yerlerinde kullanılan 'ulaşılabilir seviye' teriminden ayırt edilmelidir. Bir seviyenin belirli bir teknik veya teknikler birleşimi kullanılarak 'ulaşılabilir' olarak tanımlandığı yerlerde, bakımı iyi yapılan ve işletilen bir tesiste veya proste bu teknikler kullanarak bu seviyeye önemli bir zaman dilimi içerisinde ulaşılmasının beklendiği anlaşılmalıdır.

Mümkün olan yerlerde maliyetlerle ilgili veriler önceki bölümde sunulan tekniklerin açıklamasıyla birlikte verilmiştir. Bu veriler dahil olan maliyetlerin büyüklüğü hakkında kabaca bir gösterge sağlamaktadır. Ancak, bir tekniğin uygulanmasının gerçek maliyeti büyük ölçüde vergiler, ücretler ve ilgili tesisin teknik özellikleri gibi özel durumlara bağlı olacaktır. Bu tür sahaya özgü faktörlerin tamamını bu belgede ele almak mümkün değildir. Maliyetlerle ilgili verilerin bulunmadığı yerlerde mevcut tesislerle ilgili gözlemlere dayanarak tekniklerin ekonomik açıdan uygulanabilirliği konusunda sonuçlar çıkarılır.

Bu bölümdeki genel MET'nin, mevcut bir tesisin o zamanki performansı veya yeni bir tesise ait teklif değerlendirilirken bir referans noktası olması amaçlanmaktadır. Bu şekilde, bu teknikler tesis için uygun 'MET'ye dayalı' koşulların tespit edilmesine ya da Madde 9(8) kapsamında genel bağlayıcı kuralların belirlenmesine yardımcı olacaktır. Yeni tesislerin bu belgede sunulan genel MET seviyelerinde ve hatta bunlardan daha iyi seviyelerde bir performans sergileyecek şekilde tasarlanabileceği öngörülmektedir. Ayrıca, mevcut tesislerin her durumda tekniklerin teknik ve ekonomik olarak uygulanabilirliklerine bağlı olarak genel MET seviyelerine yaklaşabileceği ya da daha iyi seviyelere ulaşabileceği düşünülmektedir.

MET referans belgeleri, yasal olarak bağlayıcı standartlar tesis etmese de belirtilen tekniklerin kullanılması durumunda ulaşılacak tüketim ve emisyon seviyeleri hakkında endüstriye, Üye Ükelere ve kamuoyuna yol gösterme amacıyla bilgi vermeyi amaçlamaktadır. Belirli bir durum için geçerli uygun sınır değerlerinin EKÖK Direktifinin amaçları ve dikkate alınması gereken yerel hususlar hesaba katılarak tespit edilmesi gerekecektir.

Alüminyum florür mevcut durumda AB'de kuru fluorspar prosesi ve ıslak fluosilik asit prosesi olmak üzere iki farklı proses yöntemiyle üretilmektedir.

Kuru fluorspar prosesi AB'de hala daha yaygın kullanılsa da ıslak fluosilik asit prosesi gübre endüstrisinde yan ürün olarak üretilen fluosilik asidi kullandığından giderek daha önemli hale gelmektedir.

Ancak, her iki proses de farklı hammaddeler kullandığından ve farklı yoğunlukta ürünler verdiğinden (her ürünün özel arz-talep dengesine sahiptir) hiçbir MET olarak seçilmemiştir ve her iki prosese ait sonuçlar paralel olarak aşağıda sunulmaktadır.

Kuru fluorspar prosesiyle alüminyum florür üretiminde MET:

1. HF'yi proses çıkış gazından etkili bir şekilde temizlemek için bir veya bir dizi yıkama adımı kullanarak havaya salınan özgül flor emisyonlarını üretilen bir ton AlF_3 başına 0,01 kg F'ye düşürmek (bkz. Bölüm 7.1.3.1 ve 7.1.4.1.3).
2. Farklı kaynaklardan havaya salınan toplam özgül toz emisyonlarını siklonlar, ıslak yıkayıcılar ve torba filtreler kullanarak üretilen bir ton AlF_3 başına 0,05 kg toz seviyesinin altında tutmak (bkz. Bölüm 7.1.3.1 ve 7.1.4.1.3).
3. Akışkan yataklı reaktör, aktivatör ve döner fırından çıkan sıcak proses gazlardan enerjiyi geri kazanmak ve bu enerji prosesin genel enerji verimliliğini artırmak için fluorsparın kurutulmasında ve reaktantların ön ısıtmasında kullanmak (bkz. Bölüm 7.1.4.1.2).
4. Proses parametrelerini ve proses kontrolünü optimize ederek suya boşaltılan flor miktarını üretilen bir ton AlF_3 başına 5 kg F seviyesinin altında bir seviyede tutmak (bkz. Bölüm 7.1.3.1).
5. Atık anhidrit geri kazanımını ve bundan sentetik anhidrit yan ürünü elde edilmesini en üst düzeye çıkararak prosten çıkan katı atık miktarını azaltmak. AlF_3 üretiminde kullanılan hammaddeler ne kadar safsa sentetik anhidrit yan ürününün kalitesi ve satış beklentileri de o kadar yüksek olur (bkz. Bölüm 7.1.4.1.1).

Islak fluosilik asit prosesiyle alüminyum florür üretiminde MET:

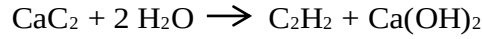
1. Flor bileşenlerini proses çıkış gazından etkili bir şekilde temizlemek için filtreler ve absorpsiyon kuleleri kullanarak havaya salınan özgül flor emisyonlarını üretilen bir ton AlF_3 başına 0,015 kg F'ye düşürmek (bkz. Bölüm 7.1.3.2 ve 7.1.4.2).
2. Prosten çıkan atık sıvıları kireçle nötralize ederek suya salınan özgül flor emisyonlarını üretilen bir ton AlF_3 başına 0,1 kg F'ye düşürmek (bkz. Bölüm 7.1.3.2 ve 7.1.4.2).
3. Ham silika ve kalsiyum florürün satılabilir yan ürüne dönüştürülmesini en üst seviyeye çıkararak prosten çıkan atılacak katı atık miktarını azaltmak (bkz. Bölüm 7.1.4.2).

7.2 Kalsiyum karbür

7.2.1 Genel bilgiler

7.2.1.1 Giriş

Tüm karbürler arasında kalsiyum karbür [87, Ullmann's, 2001] endüstriyel açıdan en önemli olan karbürdür. Hammadde ve enerjinin mevcut olduğu ve petrolün az bulunduğu dünyada asetilen kaynak gazı endüstrisinin temeli ve ayrıca azalan asetilen kimyası ürünleri için başlangıç malzemesidir:



Gübre siyanamid ve türev ürünler dünyada hala sınırlı ölçüde üretilmektedir. Kalsiyum karbür pik demir ve çeliğin kükürtten arındırılmasında ve diğer metal işleme katkı maddeleriyle karıştırılarak döküm teknolojisinde kullanılır.

Organik kimya endüstrisinde petrokimyasal hammaddelerin tercih edilmesinden (asetilen yerine eten kullanılması) dolayı 1950'li yılların ortasından itibaren dünyada kalsiyum karbür üretimi büyük ölçüde azalmıştır. 1982'de dünya genelinde CaC_2 üretimi yalnızca 6100 kt/yıl olup dünyadaki toplam üretimin %50'sinden fazlasına sahip en büyük üreticiler Çin, Almanya, Rusya ve Japonya idi [48, W. Buchner ve ark., 1989].

Dünyada azalan kalsiyum karbür üretimi [87, Ullmann's, 2001] Tablo 7.9'da gösterilmektedir.

Bölge	1962	1972	1982	1990
Batı Avrupa	2540	1410	660	500
Doğu Avrupa	2200	3300	2600	1710
Amerika	1400	710	470	570
Asya ve Afrika	1860	2080	2670	2080
Dünya üretimi	8000	7500	6400	4860

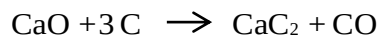
Tablo 7.9: Dünya genelinde kalsiyum karbür üretimi (kt/yıl) [87, Ullmann's, 2001]

CaC_2 üretimi yüksek miktarda enerji gerektirir (2800- 3100 kWh/t) ve bu nedenle karbür üretimi ekonomisinde elektrik fiyatı çok önemlidir [48, W. Buchner ve ark., 1989].

Karbon monoksit yan ürününün geri kazanılabilmesi için enerji kapasitesi 70 MW'a varan modern büyük elektrikli fırınlar ve karbon elektrotları tamamen kapatılmıştır. Son yıllarda piyasa durumuna ve mevcut hammaddelere daha uygun güvenli, orta boy kapalı fırınlar geliştirilmeye başlanmıştır [87, Ullmann's, 2001], [48, W. Buchner ve ark., 1989].

Kalsiyum karbür büyük hacimli bir kimyasal olmaya devam etmektedir ve organik kimyasalların üretimi için yapı taşı olarak asetilen üretimi azalmış olsa da arkla kesme ve kaynak işlemleri için asetilen üretiminde kullanılmaya devam etmektedir ve metalleri kükürtten arındırma uygulamalarında kullanılmaktadır [6, CEFIC, 2002].

Kalsiyum karbür, kirecin karbonla (kok, antrasit) reaksiyonu sonucunda yüksek sıcaklıkta (1800- 2100 °C) üretilmektedir:



Hammaddelerin saflık gereksinimleri katı olduğundan hammaddeler, reaksiyona giren ve başka sorunlara yol açan metal oksit (Si, Al, Mg ve Fe) içeriğinin düşük olması göz önünde bulundurularak dikkatle seçilmelidir. Ayrıca, parçacık boyutları, reaksiyon gazı reaktördeki katı katmandan düzgünce geçecek şekilde ayarlanır.

Reaksiyon, ince kok ve kireç enjekte edilen reaksiyon karışımına derinlemesine daldırılmış karbon elektrotlarıyla donatılmış bir elektrikli fırında gerçekleşir. Kok ve kirecin kalını doğrudan reaksiyon bölgesine beslenir.

Kalsiyum karbür (%80) ve kireçten (%20) oluşan sıvı karışım aralıklı olarak fırından çıkarılır, fazla kireç varlığı karışımın 1800- 2100 °C çalışma sıcaklığında sıvı olmasını sağlar. Erimiş karışım bir dökümhane kepçesine dökülerek burada blok halinde katılaşır ve ardından yavaşça soğur.

Fırından çıkan çıkış gazı, atık gaz ağına gönderilmeden veya proses girdisi olarak kullanılmadan önce sıkışmış katı maddelerin uzaklaştırılması için filtrelendir veya yıkanır. Çıkış gazı fazla olursa alevlenir [6, CEFIC, 2002], [85, EIPPCB, 2004-2005].

Katılaştırılmış kalsiyum karbür blokları parçalanır ve oluşan ürünler genellikle variller veya konteynerler ile gönderilmeden önce elenerek ayrılır.

Reaksiyon çıkış gazı yakıldığında havaya yayılan emisyonlar, toz giderme sisteminin temizleyemediği az miktarda partikül içerir. Ayrıca, hammaddelerin depolanması, taşınması ve hazırlanması sırasında da toz emisyonlarıyla karşılaşılabilir. Suyu salınan emisyonlar çıkış gazı suyla yıkıldığında meydana gelir ve bunlar genellikle çözünmüş kireç ve kok ve kireç parçacıklarıyla kirlenir.

Katı atık emisyonları önemli bir konu değildir. Ancak, enerji tüketimi (elektrik) önemlidir [6, CEFIC, 2002].

7.2.1.2 Kalsiyum karbür üretimiyle ilgili temel bilgiler

Eski AB-15 ülkelerinde yılda yaklaşık 300000 ton kalsiyum karbür (CaC_2) üretilmektedir [60, UBA-Avusturya, 2004]. Norveç'te kalsiyum karbür üretimi sonlandırıldıktan sonra eski AB-15 ülkelerinde yalnızca dört kalsiyum karbür tesisi kalmıştır. Üretimde en büyük pay Almanya'ya (yılda 120000- 130000 ton) ait olup bunu İsveç, Avusturya ve İspanya (her biri yılda yaklaşık 35000 ton) takip etmektedir.

Polonya, Slovakya ve Slovenya'nın da kalsiyum karbür ürettiği bildirilmiştir, ancak üretim kapasitesine ilişkin veri mevcut değildir [85, EIPPCB, 2004-2005].

AB'de kalsiyum karbürün, asetilen üretimi ve pik demiri, dökme demir ve çeliğin kükürtten arındırılması olmak üzere iki temel uygulaması vardır. Asetilen gaz kaynağı alanında sürekli olarak kullanılmaktadır. Çelik üretiminde kükürt içeriğiyle ilgili katı standartlar sonucunda kalsiyum karbür uygulaması giderek daha önemli hale gelmiştir [60, UBA-Avusturya, 2004].

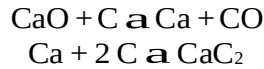
7.2.2 Kullanılan endüstriyel prosesler

Kalsiyum karbür üretimi için karbonlu bir bileşene ve kireç içeren bir bileşene ihtiyaç vardır. Kullanılabilir karbonlu maddeler, bitümlü kömür veya linyitten elde edilen kok, antrasit, petrol koku ve kömürdür. Kok, nem içeriği %2'nin altına düşene kadar kurutulmalıdır; kül içeriği %15'in altında olmalıdır. Kapalı fırınlarda 3-25 mm tane boyutu kullanılır.

Hammadde karışımında kireç içeren bileşen genellikle sönmemiş kireçtir. Kapalı fırınlar için magnezyum içeriği %2'nin altında olmalıdır ve tane boyutu 6 ila 50 mm arasında olmalıdır. Olabildiğince yumuşak olması ve CO_2 içeriğinin %2'nin altına düşmesi için kireç genellikle kireç fırınlarında yakılmaktadır [60, UBA-Avusturya, 2004].

Hammaddelerdeki temel safsızlıklar, demir oksitler, SiO_2 , Al_2O_3 , MgO ve azot, kükürt ve fosfor bileşikleri olup bunlar istenmeyen yan reaksiyonlara ve enerji israfına yol açmaktadır.

Tüm endüstriyel proseslerde hammadde karışımı 1800- 2100 °C'ye ısıtılır. Reaksiyon iki adımda gerçekleşir:



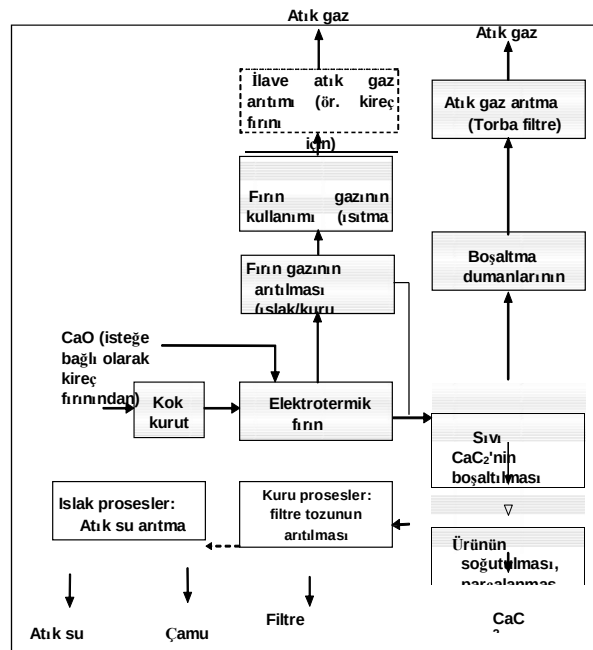
Günümüzde üretilen kalsiyum karbürün tamamı, karbonlu maddenin elektrotermik fırında CaO ile eritilmesiyle üretilmektedir. Tüm modern karbür fırınları, elektrotların merkez etrafına simetrik olarak dizildiği üç fazlı fırınlardır. İyi tasarlanmış dairesel fırınlarda yüksek güç faktörlerine ulaşılabilme avantajı vardır. Bu şekilde üretilen kalsiyum karbür sıvı halde olup daha sonra fırının altından çekilir.

Oluşan toz yüklü fırın gazını toplamak için modern fırınlar kapalı yapıdadır. Kapalı bir fırının iki temel bileşeni ocak ve elektrotlardır. Ocak genellikle kaynaklı bir çelik dış muhafazadan oluşur. Ocağın tabanı, karbon bloklar ve sıkıştırılmış karbonla kaplıdır; yan duvarlar, ateşe dayanıklı tuğlalar veya sıkıştırılmış ateşe dayanıklı malzemeyle kaplıdır. Fırınlarda içi boş Söderberg elektrotlar bulunur, burada kireç ve kok taneleri taşıyıcı gaz (CO veya N_2) aracılığıyla merkezi borudan doğrudan eriyik bölgesine gönderilir.

Kalsiyum karbürü boşaltmak için fırın mekanik olarak veya elektrik arkıyla boşaltma deliği yakılarak açılır. Boşaltma elektrotu 10-12 cm kalınlığında fırınlanmış elektrottur. Hidrolik manipülatöre sahip modern boşaltma makineleri tüm boşaltma işlemlerini yapabilir böylece boşaltma personeli ihtiyacı azalır.

Boşaltılan kalsiyum karbürü soğutmak için çoğu karbür tesisi blok döküm yöntemi kullanır. Burada, sıvı kalsiyum karbür bir kepçeye veya dökme demir potaya boşaltılır ve katılaşıp blok haline gelir. Yaklaşık 400 °C'ye soğuduktan sonra blok genellikle <100 mm'ye parçalanır. Ardından eleme, parçalama veya öğütme yoluyla istenen tane boyutu elde edilir. Boyut küçültme prosesindeki manyetik separatörler tüm manyetik safsızlıkları uzaklaştırır.

Şekil 7.2 'de tipik bir kalsiyum karbür üretim prosesinin akış şeması gösterilmektedir. Akış şemasında fırın gazını temizlemek için kullanılan iki seçenek (kuru ve ıslak toz giderme sistemleri) gösterilmektedir. Fırın gazının özel uygulamaları için ilave bir atık gaz arıtma uygulamasına ihtiyaç olabilir.



Şekil 7.2: Tipik bir kalsiyum karbür üretim prosesinin akış şeması [60, UBA-Avusturya, 2004]

Son ürün, %80 CaC_2 ve kalanı kalsiyum oksitten oluşan ve hammadde kaynaklı safsızlık olarak SiO_2 ve Al_2O_3 içeren teknik dereceli kalsiyum karbürdür. Kalsiyum karbür ürünü hava geçirmez kaplarda saklanır.

7.2.3 Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri

7.2.3.1 Havaya salınan emisyonlar

CaC_2 üretimi sonucunda oluşan ana emisyonlar, CO açısından zengin fırın gazının yanması sonucu oluşan NO_x , CO_2 ve tozdur. Aynı tesiste bir kireç fırınının çalıştırılması durumunda kalsinasyon kaynaklı CO_2 emisyonları da söz konusudur.

CO fırın gazı, kalsiyum karbür üretiminin bir yan ürünüdür. Dünyadaki bazı karbür üreticileri her iki ürünü de olabildiğince verimli bir şekilde kullanmak için ilave kimyasal prosesler geliştirmiştir. Örneğin, CO gazı disiyandiamid veya siyanamid üretiminde önemli bir hammadDEDİR, çünkü bu tür bir entegre üretim prosesinde herhangi bir CO gazı emisyonu oluşmamaktadır.

Tüm üretim sürecinin çeşitli aşamalarında toz emisyonlarıyla karşılaşılabilir. Toz emisyonlarının ana kaynağı toz yüklü fırın gazıdır. Toz giderme sistemine bağlı olarak fırın gazı kullanımından kaynaklanan toz emisyonları <5 ila 15 mg/Nm^3 arasındadır. Sıvı CaC_2 'nin boşaltılması sonucu oluşan difüz emisyonlar, duman ekstraksiyon sistemi ve atık gaz arıtımı ile büyük ölçüde azaltılabilir.

Diğer toz emisyonları, hammaddelerin taşınması, fırındaki sıvı kalsiyum karbürün boşaltılması ve üretilen kalsiyum karbürün depolanana kadar işlemde geçirilmesinden kaynaklanır. Avusturya'daki tesisin farklı proses aşamalarına ait emisyon kaynakları ve tipik toz emisyonlarıyla ilgili veriler Tablo 7.10'da sunulmaktadır.

Emisyon kaynağı	Azaltma teknolojisi	Konsantrasyon (mg/Nm^3)	Emisyon faktörü (g toz/t CaC_2)
Sıvı CaC_2 'nin boşaltılması	Duman ekstraksiyonu ve torba filtre	2	9,0
	(Boşaltma dumanlarının ıslak fırçalama işlemiyle arıtılmasıyla)		(76)
Kok kurutma	Torba filtre	5	5,8
Hammaddelerdeki tozun arındırılması	Torba filtre	3	16,2
Kalsiyum karbür depolama	Torba filtre	5	1,6
Vagon boşaltma sistemi	Torba filtre	1	0,8
CaC_2 'nin parçalanması	Torba filtre	1	1
Fırın gazı kullanmadan CaC_2 üretimi			49
Fırın gazı (ör. kireç fırını) kullanımı	Venturi yıkayıcı	15	80,9

Tablo 7.10: Kalsiyum karbür üretiminden kaynaklı tipik toz emisyonları ve emisyon kaynakları [60, UBA-Avusturya, 2004]

Ruše Slovenya'da CaC_2 üretimindeki emisyon seviyeleriyle ilgili notlar:

1. Toz giderme işleminden sonra fırındaki ve boşaltma gazındaki toz içeriği sırayla $<110 \text{ g/t CaC}_2$ ve $<3 \text{ mg/Nm}^3$ tür (boşaltma ve fırın gazı için ortak toz giderme sistemi).
2. CaC_2 'nin parçalanması ve paketlenmesi (varillere ve kaplara) sonucundaki nihai toz içeriği sırasıyla $<30 \text{ g/t CaC}_2$ ve $<1 \text{ mg/Nm}^3$ tür (toz içeriği blok parçalama yöntemine bağlıdır).

7.2.3.2 Suya salınan emisyonlar

Suyun en yaygın kullanım amaçlarından biri fırın ve diğer cihazların dolaylı soğutulmasıdır. Bu durumda su kirlenmez.

Atık su, ıslak toz giderme sistemleri kullanıldığında ortaya çıkar. Landeck, Avusturya'daki bir tesiste ıslak gaz arıtma sisteminden yaklaşık 28- 32 m³/t CaC₂ atık su çıkmaktadır.

Atık su, Cl₂ veya H₂O₂ oksitleme gibi kimyasal arıtma işlemleriyle uzaklaştırılması gereken siyanürler içerir. Donauchemie 2003 verilerinden alınan atık su parametreleri (Cl₂ ile arıtma) Tablo 7.11'de sunulmaktadır.

Parametre	Emisyon değerleri*	Akan suya boşaltma için sınır değerler**
Toplam CN	0,4 mg/l	1,0 mg/l
Serbest Cl ₂	0,12 mg/l	0,2 mg/l
Sülfid	0,4 mg/l	1,0 mg/l
Filtrelenebilir maddeler	30 mg/l	50 mg/l
* İç ölçümler, 2003 yılı için ortalama. ** Mevcut atık su tahliyesi için 2008'den itibaren sınır değerlerin karşılanması gerekmektedir		

Tablo 7.11: Avusturya'da kalsiyum karbür üretiminden salınan atık su emisyonları [60, UBA-Avusturya, 2004]

7.2.3.3 Katı atıklar

Islak arıtma yönteminin uygulanması durumunda atıklar fırında kalan yanmamış tanecikli maddelerden ve fırın gazı temizliğinden kaynaklanır. Fırın gazı temizliğinde ıslak proses kullanıldığında atık su arıtma işlemi sırasında çamur oluşur. Avusturya'daki referans tesiste yılda 1000 çamur üretilmekte, bunun yaklaşık 200 tonu geri dönüşümle üretim sürecine geri kazandırılmaktadır. Kalanı bertaraf edilmelidir. Bu referans tesisteki atık, %15 C ve %5-25 CaO içerir. Kalan kısmı MgO, Fe₂O₃, Al₂O₃, SiO₂ ve CO₂'den oluşur. Kuru toz giderme sistemlerinin filtresinden çıkan toz tipik olarak %35-40 CaO, %15-25 MgO, %8 Fe₂O₃ + Al₂O₃, %7 SiO₂, %10 CO₂ ve %9 C içermektedir. Almanya'daki bir tesiste kalsiyum karbür üretimi sonucunda ortaya çıkan fırında yanmamış tanecikli maddenin bir bölümü tuğla fabrikasında kullanılmaktadır. Bu durumda biriken atık yılda yaklaşık 6000 m³'ten yılda yaklaşık 1500 m³'e düşebilmektedir.

7.2.3.4 Hammaddeler ve enerji

İçi boş elektrotların bulunmadığı modern büyük bir tesiste bir ton kalsiyum karbür üretmek için 950 kg kireç (%94 CaO), 550 kg kok (kuru, %10 kül), 20 kg elektrot malzemesi ve 3000-3300 kWh elektriğe ihtiyaç vardır [87, Ullmann's, 2001]. Landeck, Avusturya'daki örnek tesiste bir ton kalsiyum karbür için 930 kg kireç ve 3200 kWh elektrik gerekmektedir. Gereken kok ve elektrot malzeme miktarları yukarıda belirtilenle aynıdır.

7.2.4 Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler

Giriş: Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler – bkz. Bölüm 7.1.4

Avrupa'da CaC_2 üretim prosesi analiz edilirken mevcut en iyi tekniğin (MET) belirlenmesinde aşağıdaki teknikler değerlendirilmektedir [60, UBA-Avusturya, 2004]:

- Toplanan fırın gazının toplam miktarı (ör. kapalı elektrotermik fırın)
- Fırın gazının, filtre tozundan CN çıkarılması gibi kuru proseslerle veya CN'yi uzaklaştırmak için atık su arıtımı gibi kuru proseslerle fırın gazının arıtılması
- Fırın gazının kullanılması (ör. enerji amacıyla)
- Boşaltma dumanlarının toplanması ve arıtılması
- Diğer emisyon kaynaklarından (ör. kok kurutma, ürün ayrıştırma) çıkan tozların temizlenmesi için atık su arıtımı.

Bunlar ayrı ayrı aşağıda Bölüm 7.2.4.1 ila 7.2.4.7 arasında sunulmaktadır.

7.2.4.1 Fırın gazının tamamen toplanması

Tanım

CO fırın gazı, fırın gazının tamamen toplanmasına imkân veren kapalı üç fazlı fırınların kullanıldığı tesislerde kalsiyum karbür üretiminin bir yan ürünüdür. AB'de fırınlar kapalı (ör. Avusturya, Almanya), yarı kapalı (ör. İsveç) veya açık tiptedir (ör. İspanya, Slovenya). Son yıllarda piyasa durumuna ve mevcut hammaddelere daha uygun güvenli, orta boy kapalı fırınlar geliştirilmeye başlanmıştır.

Elde edilen çevresel faydalar

Modern elektrik fırınları tamamen kapalı olduğundan karbon monoksit yan ürünü içeren toz yükü fırın gazı yakılmak yerine toplanabilir, temizlenebilir ve değerlendirilebilir (bkz. Bölüm 7.2.4.5).

Çapraz ortam etkileri

Bilgi gönderilmedi.

İşletim verileri

Yukarıda Bölüm 7.2.3'te olduğu gibi. Açık tip fırın kullanıldığında CO'nun toplanmadığını ve bu yüzden kalsiyum karbür üretiminin kullanılabilir bir yan ürünü olmadığı unutulmamalıdır. Ancak, bu prosesin başka avantajları vardır, mesela kullanılacak hammadde çeşidi daha fazladır ve proses esnekliği yüksektir.

Uygulanabilirlik

Kalsiyum karbür üreten tüm tesislerde uygulanabilir.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç

Çevrenin korunması ve fırın gazındaki enerjinin değerlendirilmesi.

Örnek tesisler

Landeck, Avusturya'daki kalsiyum karbür tesisi (kapalı fırın).
Trostberg, Almanya'daki kalsiyum karbür tesisi (kapalı fırın).
Ruše, Slovenya'daki kalsiyum karbür tesisi (açık fırın).

Referans literatür

[60, UBA-Avusturya, 2004], [87, Ullmann's, 2001], [85, EIPPCB, 2004-2005], [48, W. Buchner ve ark., 1989], [6, CEFIC, 2002].

7.2.4.2 Fırın gazı temizliği için kuru toz giderme sistemiTanım

Kuru toz giderme prosesinde fırın gazı (yani kendinden destekli çubuk filtrelerle filtrelenen) seramik liflerden oluşur. Bunların yüzeyleri daha önce temizlenen gaz veya azot jet darbeleriyle çevrimdışı olarak temizlenir. $<1 \text{ mg/Nm}^3$ lük nihai toz içeriğine ulaşılabilir. Son olarak, sıcak fırın gazı ısı eşanjöründe soğutulur.

Açık tip fırın kullanılan durumlarda nihai toz içeriğinin $<3 \text{ mg/Nm}^3$ olduğuna dikkat edilmelidir. Ancak, atık gazın büyük ölçüde seyreltildiği hesaba katılmalıdır.

Elde edilen çevresel faydalar

Karbon monoksit yan ürünü içeren toz yüklü fırın gazı filtrelenir ve daha sonra yeniden kullanılabilir (bkz. Bölüm 7.2.4.5).

Çapraz ortam etkileri

Çözülebilir siyanürlerin varlığından dolayı tozun atılması bir sorundur. Siyanürü yok etmek için filtre kalıntıları kalsine edilmelidir.

İşletim verileri

Yukarıda Bölüm 7.2.3'te olduğu gibi.

Uygulanabilirlik

Kalsiyum karbür üreten tüm tesislerde uygulanabilir.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç

Çevrenin korunması ve fırın gazındaki enerjinin değerlendirilmesi.

Örnek tesisler

Landeck, Avusturya'daki kalsiyum karbür tesisi (kapalı fırın).
Ruše, Slovenya'daki kalsiyum karbür tesisi (açık fırın).

Referans literatür

[60, UBA-Avusturya, 2004], [87, Ullmann's, 2001], [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.2.4.3 Fırın gazı temizliği için ıslak toz giderme sistemiTanım

Islak proste gaz birden fazla yıkama kulesinden geçilir ve dolaşım suyuyla püskürtülür. Son aşamada Theisen yıkayıcılar (parçalayıcılar) toz içeriğini yaklaşık 5 mg/Nm^3 'e düşürür.

Landeck, Avusturya'da gaz temizliği için ıslak proses uygulanır. İki aşamalı yıkama kulesinde karbonmonoksit açısından zengin gaz yanıcı madde olarak kireç fırınına girmeden önce arıtılır. Bu ardıl kireç fırınından çıkan baca gazı venturi yıkayıcıyla temizlenir.

Elde edilen çevresel faydalar

Karbonmonoksit yan ürünü içeren toz yüklü fırın gazı yıkanır. Tozdan arındırılan gaz daha sonra kullanılır (bkz. Bölüm 7.2.4.5).

Çapraz ortam etkileri

Gazı arıtmak için ilave olarak ıslak proses uygulanması, toz yüklü fırın gazında bulunan siyanürleri uzaklaştırmak için atık su arıtma işlemi gerektirir.

İşletim verileri

Yukarıda Bölüm 7.2.3'te olduğu gibi.

Uygulanabilirlik

Kalsiyum karbür üreten tüm tesislerde uygulanabilir.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç

Çevrenin korunması ve fırın gazındaki enerjinin değerlendirilmesi.

Örnek tesisler

Landeck, Avusturya'daki kalsiyum karbür tesisi.

Referans literatür

[60, UBA-Avusturya, 2004], [87, Ullmann's, 2001].

7.2.4.4 Atık su arıtma (ıslak toz giderme prosesi için)Tanım

Islak fırın gazı arıtma prosesinde gelen yıkama suyunda (bkz. Bölüm 7.2.4.3) kimyasal arıtmayla yok edilmesi gereken siyanürler bulunur. Çökeltme tankında arıtma çamuru uzaklaştırılır, yıkanır (Mg'nin indirgenmesi), presli filtrede mekanik olarak ve ardından kurutucuda termal olarak suyu alınır. Ardından bir bölümü içi boş elektrotlardan yeniden enjekte edilebilir, ancak magnezyum buharlaşma ve kabuk oluşumu sorunlarına yol açar. Landeck, Avusturya örneğinde olduğu gibi kalan suyu alınmış çamur atılır. Bulamaçtaki siyanürün demir kompleksi olarak çöktüğü ve bulamaçta yoğunlaştırıcılar (ör. hidrosiklonlar) aracılığıyla ayrıldığı bildirilmiştir. Landeck, Avusturya'da atık su arıtma işleminde siyanürü yok etmek için Cl_2 ekleyerek kimyasal temizleme yapılır. Klor dozajı ve kontrolü, siyanür konsantrasyonuna göre redoks elektrotu ile yapılır. Bulamaç daha da arındırılarak yukarıda açıklandığı gibi kısmen geri dönüştürülür (%20'ye kadar).

Elde edilen çevresel faydalar

Islak fırın gazı arıtma prosesinde gelen yıkama suyunda kimyasal işlemlerle yok edilmesi gereken siyanürler bulunur, bunların yok edilmesiyle birlikte CaC_2 üretiminin çevre üzerindeki etkisi azaltılır.

Çapraz ortam etkileri

Bilgi gönderilmedi.

İşletim verileri

Yukarıda Bölüm 7.2.3 'de yer alanlar dışında başka bir veri gönderilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Yalnızca fırın gazı temizliği için ıslak toz giderme sistemi kullanan kalsiyum karbür üretim tesisleri için uygulanabilir.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç

Sucul ortamın korunması.

Örnek tesisler

Landeck, Avusturya'daki kalsiyum karbür tesisi.

Referans literatür

[60, UBA-Avusturya, 2004], [87, Ullmann's, 2001].

7.2.4.5 Fırın gazının kullanılmasıTanım

Hammaddenin özelliklerine bağlı olarak fırın gazı tipik olarak %80-90 CO, %1 CH₄, %6-15 H₂, %2-7 N₂ ve %0,5-3 CO₂ içerir. Karbonmonoksit açısından zengin fırın gazı genellikle temizlik sonrası yakıt olarak kullanılır- bkz. Bölüm 7.2.4.3. Karbonmonoksit açısından zengin gazın fazlası yakılır. Fırın gazının farklı uygulamalarda kullanıldığı bilinmektedir. Landeck, Avusturya'da temizlenen fırın gazı kireç fırınında kullanılmaktadır.

Trostberg, Almanya'da temizlenen ve sıkıştırılan fırın gazı, yakındaki bir endüstriyel tesise gönderilir, burada proses ısıtma gazı ve hammadde olarak kullanılır.

Elde edilen çevresel faydalar

Karbonmonoksit yan ürünü içeren toz yüklü fırın gazı yakılmak yerine tozdan arındırılır ve daha sonra yeniden kullanılır.

Çapraz ortam etkileri

Bilgi gönderilmedi.

İşletim verileri

Ayrıntılı veri gönderilmedi. Yukarıda Bölüm 7.2.3'e bakın.

Uygulanabilirlik

Temizlenen fırın gazının kullanılabildiği veya yakıt gazı ağına bağlanabildiği diğer ardıl tesislerle entegre kalsiyum karbür üretim tesisleri için uygulanabilir.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç

Çevrenin korunması ve fırın gazındaki enerjinin değerlendirilmesi.

Örnek tesisler

Landeck, Avusturya'daki kalsiyum karbür tesisi.
Trostberg, Almanya'daki kalsiyum karbür tesisi.

Referans literatür

[60, UBA-Avusturya, 2004], [6, CEFIC, 2002].

7.2.4.6 Boşaltma dumanlarının toplanması ve arıtılmasıTanım

Duman ekstraksiyon ekipmanı genellikle boşaltma işlemi sırasında çıkan dumanların uzaklaştırılması için kullanılır. Emisyon azaltmak için torba filtreler kullanılır. Landeck'deki örnek tesiste boşaltma işleminden kaynaklanan toz emisyonları, kuru duman arıtma sistemi sayesinde yaklaşık 76 g/t CaC₂'den yaklaşık 9 g/t CaC₂'ye düşürülmüştür.

Elde edilen çevresel faydalar

Boşaltma işlemi sırasında oluşan dumanların uzaklaştırılması boşaltma işlemlerinden kaynaklı kalsiyum karbür toz emisyonlarını önemli ölçüde azaltmaktadır.

Çapraz ortam etkileri

Bilgi gönderilmedi.

İşletim verileri

Yukarıda Bölüm 7.2.3'e bakın.

Uygulanabilirlik

Kalsiyum karbür üreten tüm tesislerde uygulanabilir.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç Çevrenin korunması.

Örnek tesisler

Landeck, Avusturya'daki kalsiyum karbür tesisi.

Referans literatür

[60, UBA-Avusturya, 2004].

7.2.4.7 Diğer emisyon kaynakları için atık gaz arıtmaTanım

Diğer üretim aşamalarında (vagon boşaltma sistemi, parçalama, kok kurutma, hammaddenin tozunu giderme, kalsiyum karbür depolama, atık çamurun devridaim yapması) çıkan tozu azaltmak için torba filtreler kullanılır.

Elde edilen çevresel faydalar

Atmosfere salınan toz emisyonlarının azaltılması.

Çapraz ortam etkileri

Bilgi gönderilmedi.

İşletim verileri

Landeck'teki örnek tesise ait karakteristik toz emisyonları Tablo 7.10'da sunulmaktadır.

Uygulanabilirlik

Kalsiyum karbür üreten tüm tesislerde uygulanabilir.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç

Çevrenin korunması.

Örnek tesisler

Landeck, Avusturya'daki kalsiyum karbür tesisi.

Referans literatür

[60, UBA-Avusturya, 2004].

7.2.5 Kalsiyum karbür üretimi için Mevcut En İyi Teknikler

MET Bölümü ve içeriğinin anlaşılmasıyla ilgili genel bilgiler için Bölüm 7.1.5'e bakın.

Kalsiyum karbür, büyük elektrottermik fırınlarda yüksek bir sıcaklıkta kirecin karbonla (genellikle kok) reaksiyona girdiği çok yüksek miktarda enerji gerektiren bir proseste üretilir. Modern fırınlarda karbon elektrotları tamamen kapalıdır, bu yüzden karbon monoksit yan ürünü geri kazanılabilir ve fırın gazındaki enerji içeriği ardıl proseslerde (ör. kireç fırınları, yakıt gazı ağı) değerlendirilir. Ancak, AB-25 ülkelerinde kalsiyum karbür, kapalı, yarı kapalı ve açık tip fırınlar kullanılarak üretilir ve MET sonuçları mümkün olduğunda bu yapılandırmaları ele alır.

Elektrotermik fırınla kalsiyum karbür üretiminde MET şu şekildedir:

1. İstenmeyen yan reaksiyonları ve enerji israfını en aza indirmek ve hammaddelerde demir oksit, SiO_2 , Al_2O_3 , MgO ve azot, kükürt ve fosfor bileşiği gibi safsızlıkların fazla miktarda bulunmasını önlemek için uygun kalitede hammaddeler seçilmesi ve bunların saflıklarının kontrol edilmesi- bkz. Bölüm 7.2.2. Özellikle:
 - Nem içeriği %2'nin altında, kül içeriği %15'in (optimum %10) altında ve (kapalı fırınlarda) tane boyutu 3-25 mm olan kurutulmuş kok kullanılması
 - Kireçteki magnezyum içeriğini %2'nin altında ve tane boyutunu 6 ila 50 mm arasında tutulması. CO_2 içeriğini %2'nin altına indirmek için olabildiğince yumuşak kireç (genellikle alçıtaşı) kullanın.
2. Kalsiyum karbür tesisinin hammadde ve enerji tasarruflu kullanılacak ve CaC_2 üretiminin çevreye etkisi azaltılacak şekilde tasarlanması, işletilmesi ve gerekli bakımların yapılması. Özellikle:
 - Kapalı fırın bulunan kalsiyum karbür tesisinde bir ton CaC_2 başına 930 kg kireç (%94 CaO), 550 kg kok (kuru, %10 kül), 20 kg elektrot malzemesi ve 3200 kWh elektrik kullanılması ve CO fırın gazındaki enerjinin değerlendirilmesi veya fırın gazının proses girdisi olarak kullanılması- bkz. Bölüm 7.2.3.1, 7.2.3.4, 7.2.4.1 ve 7.2.4.5.
 - Açık tip fırın bulunan kalsiyum karbür tesisinde (CO gazının toplanmadığı) kullanılabilecek hammadde çeşidinin daha fazla olduğu ve prosesin esnekliği göz önünde bulundurularak hammadde ve enerji tasarrufu yapılması ve üretimin çevre üzerindeki etkisinin azaltılması – bkz. Bölüm 7.2.3.1, 7.2.3.4 ve 7.2.4.1.
3. Kapalı fırın kullanılan kalsiyum karbür tesislerinde toz yüklü CO fırın gazının tamamen toplanması, ıslak veya kuru toz giderme sistemi kullanılarak gazın 1-5 mg/Nm^3 olacak şekilde temizlenmesi ve tozdan arındırılan fırın gazındaki enerjinin tesiste veya kalsiyum karbür üretim tesisi dışında ardıl işlemlerde kullanılması - bkz. Bölüm 7.2.3.1, 7.2.4.1, 7.2.4.2, 7.2.4.3 ve 7.2.4.5

Notlar:

Kapalı fırınların bulunduğu kalsiyum karbür tesislerinde yakıt gazının 1 mg/Nm^3 altına düşürülmesi için seramik liflerden yapılmış kendinden destekli çubuk filtrelerle sahip kuru toz giderme sistemi kullanılması, tozdan arındırılmış sıcak fırın gazının ısı eşanjöründe soğutulması ve siyanürü yok etmek için filtre artıklarının kalsine edilmesi (bkz. Bölüm 7.2.4.2) veya alternatif olarak CN'nin uzaklaştırılmasını sağlayan atık su arıtma sistemiyle fırın gazını 5 mg/Nm^3 altına düşürmek için ıslak toz giderme sistemi kullanılması - bkz. Bölüm 7.2.4.2, 7.2.4.3 ve 7.2.4.4.

Kullanılan hammaddenin özelliklerine bağlı olarak temizlenen fırın gazı tipik olarak %80-90 CO , %1 CH_4 , %6-15 H_2 , %2-7 N_2 ve %0,5-3 CO_2 içerir. Karbonmonoksit açısından zengin fırın gazı genellikle yakıt gazı ağı aracılığıyla yakıt olarak kullanılır ve gazın fazlası yakılır. Fırın gazının başka uygulamalarda kullanıldığı da bilinmektedir (örneğin, kireç fırını veya diğer endüstrilerde proses ısıtma gazı ve hammadde)- bkz. Bölüm 7.2.4.5.

4. Açık tip fırının kullanıldığı CaC_2 tesislerinde ortak toz giderme sistemi kullanarak fırın ve boşaltma gazındaki nihai toz içeriğinin 3 mg/Nm^3 'e düşürülmesi- bkz. Bölüm 7.2.3.1 ve 7.2.4.2.

5. Boşaltma işlemi sonucu ortaya çıkan duman emisyonlarının kuru duman ekstraksiyon sistemi ve torba filtreler kullanarak üretilen bir ton CaC_2 başına 9 g toz seviyesine düşürülmesi (bkz. Bölüm 7.2.3.1 ve 7.2.4.6).
6. Havanın hapsedilmesi ve diğer emisyon kaynaklarından (vagon boşaltma sistemi, parçalayıcı, kok kurutma, hammaddeyi tozdan arındırma, kalsiyum karbür depolama) kaynaklanan toz emisyonlarının torba filtreler kullanarak 1- 5 mg/Nm^3 seviyesine düşürülmesi- bkz. Bölüm 7.2.3.1 ve 7.2.4.7.

7.3 Karbon disülfür

7.3.1 Genel bilgiler

7.3.1.1 Giriş

Karbon disülfür, kapsamlı ve gelişmiş bir kimyaya sahip önemli bir endüstriyel kimyasaldır [87, Ullmann's, 2001].

Çözücü özelliği erken fark edilmiştir ve karbon disülfür bir süre katı ve sıvı yağların ekstraksiyunda yaygın olarak kullanılmıştır. Ancak, karbon disülfürün selülozu çözmek için kullanıldığı vizkon rayon prosesinin uygulanmaya başlanmasıyla, 1900'lü yılların başında büyük ölçekli endüstriyel kimyasal rolünü üstlenmeye başladı. 1960'lı yılların sonuna gelindiğinde petrol esaslı sentetik liflerin rekabeti rayonun daha erken hızlı büyümesini etkilemeye başladı; 1970'li yıllarda rayon pazarı ve buna bağlı olarak karbon disülfür pazarı küçüldü. O zamandan sonra karbon disülfür kullanımı dengeye oturdu, gelecekte ise küçük bir pazar büyümesi öngörülmektedir. 1984 yılında dünya genelinde üretilen 1,1 milyon ton karbon disülfürün %75'inden fazlası rejenere selüloz endüstrisinde kullanılmıştır. Geri kalanı, karbon tetraklorür ve kauçuk kimyasal, flotasyon ajanı ve pestisit olarak kullanılan çeşitli organik kükürt bileşiklerinin üretiminde kullanılmıştır.

Karbon disülfür ticari olarak sülfürün kömür veya metan ile reaksiyonu sonucunda üretilir. Metan prosesi ilk kez 1950'li yılların başında kullanılmaya başlandığından Amerika Birleşik Devletleri, Avrupa ve Japonya'da karbon disülfür üretiminde artık bir faktör olmayan eski kömür prosesinin yerini almıştır. Tablo 7.12'de gösterildiği gibi 1984 yılında dünya genelinde aşağıdaki bölgelerde tahmini olarak 1,1 milyon ton karbon disülfür üretilmiştir (üretim rakamları kt/yıl olarak gösterilmektedir):

Kuzey Amerika	235
Batı Avrupa	260
Doğu Avrupa	250
Latin Amerika	50
Asya	160
Afrika	10
Sovyetler Birliği	120
Dünya	1085

Tablo 7.12: 1984 yılında dünya genelinde karbon disülfür üretimi [87, Ullmann's, 2001]

Batı Avrupa'da (1984 yılında) karbon disülfür üretiminin Birleşik Krallık, Fransa, Almanya ve İspanya'da, Doğu Avrupa'da ise Polonya, Romanya ve Bulgaristan'da gerçekleştiği bildirilmiştir [87, Ullmann's, 2001].

7.3.1.2 Karbon disülfürün özellikleri

Karbon disülfür aşağıdaki özelliklere sahip şeffaf bir sıvıdır [88, UBA- Almanya, 2004]:

- Yüksek yoğunluk: 1,260 g/cm³
- Yüksek uçuculuk: Dietil eterinkinden %60 fazla
- Düşük kaynama noktası: 46 °C
- Geniş patlama sınırı: %1 – 60 hacmen
- Düşük parlama noktası: -30 °C
- Düşük tutuşma sıcaklığı: 102 °C

Yangın ve patlamaları önlemek için yüksek güvenlik standartları uygulanmalıdır. İnsanlar üzerindeki toksisite iyi araştırılmaktadır: sinir sistemi üzerinde güçlü bir toksik etki yoktur. MAK değeri (işyerlerinde müsaade edilen en yüksek konsantrasyon) 30 mg/m^3 'tür. Mutajenite henüz yeterince değerlendirilmemiştir.

Karbon disülfür ağırlıklı olarak aşağıdaki beş proseste kullanılan temel bir kimyasaldır:

1. Viskon üretimi

Karbon disülfürün en önemli kullanım alanı viskon ipek (rayon) üretimidir. Selüloz lifleri, sodyum hidroksit ve karbon disülfür tarafından sıvı selüloz ksantata dönüştürülür. Bu çözeltiden sülfürik asit ile farklı özelliklere sahip farklı selüloz ürünleri üretilir: kesikli lif, filament iplik (rayon), selofan (suni sosis kılıfı, sentetik sünger). Rayon ve selofanın yerini polyester ve polipropilen gibi daha ucuz polimerler almaktadır. Yüksek sıcaklığa dirençli olmasından dolayı iplik lastik üretiminde vazgeçilmez bir üründür.

2. Vulkanizasyon ajanlarının üretimi

Karbon disülfürün sekonder aminler ile reaksiyonu, kükürt zincirlerine kısmi ekleme ve daha sonraki oksitleme sonunda $R_2N-C(S)-S_0$, $2-C(S)-NR_2$ ortak formülüne sahip tiuram oluşur. Bu bileşikler lastik üretiminde vulkanizasyon ajanı olarak kullanılır.

3. Rodanidlerin/tiyosiyanatların üretimi

Tiyosiyanik asit tuzları, karbon disülfürün amonyak ile reaksiyonu sonucu oluşur. Bu bileşikler, fotoğrafçılıkta (fiksaj banyosu) ve herbisit ve fungusit üretiminde veya formülasyonunda sentetik lif ($NaSCN$ poliakrilnitril için çözücüdür) üretimi için kullanılır.

4. Pestisit (ör. asma böceği) olarak kullanılır.

5. Kükürt-organik kimyada hammadde olarak kullanılır.

7.3.1.3 Avrupa'da CS_2 üretimi ölçeği

Akzo tahminlerine göre uygulamaların azalmasından dolayı dünya genelinde CS_2 üretimi 1979 yılında 1,3 milyon ton iken 1990 yılında 0,9 milyon tona düşmüştür.

Tablo 7.13'te gösterildiği gibi Avrupa'da dört karbon disülfür üreticisi vardır (1997) ve bunların toplam üretim kapasitesi yılda yaklaşık 350 kt'dir [88, UBA- Almanya, 2004]:

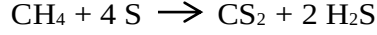
Yer (Ülke)	Kapasite (ton/yıl)
Cologne (DE)	85000
Barcelona (ES)	40000
St. Clair du Rhône (FR)	110000
Staszow (PL)	110000

Tablo 7.13: Avrupa'daki karbon disülfür üreticileri ve üretim kapasitesi [88, UBA- Almanya, 2004]

Romanya ve Bulgaristan'da CS_2 üretimiyle ilgili yakın zamana ait bilgi bulunmamaktadır.

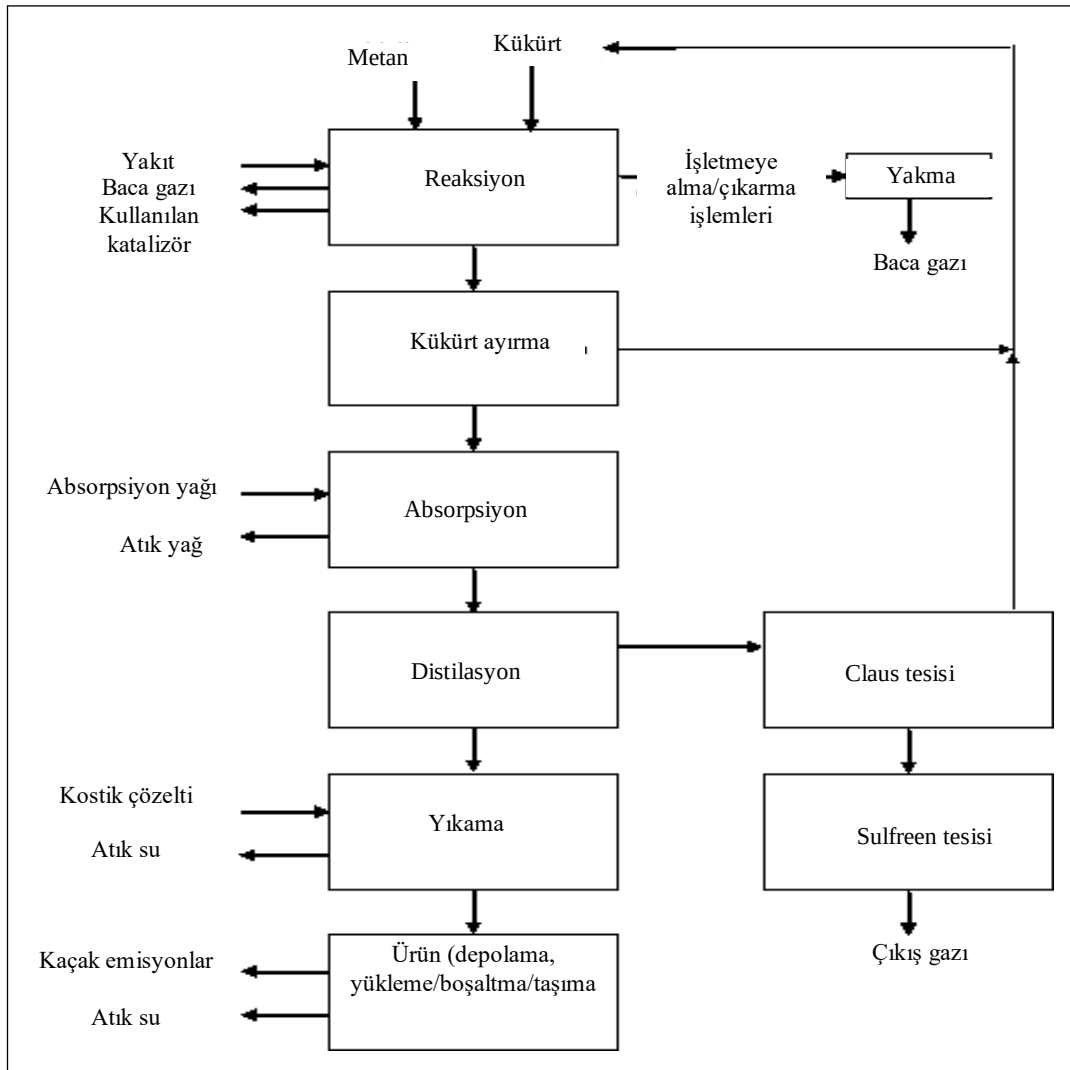
7.3.2 Kullanılan endüstriyel prosesler

Karbon disülfür üretiminde kullanılan modern proses metan prosesidir. Bu proses, 4-9 bar basınç altında, 500 ila 700 °C arası sıcaklıkta kükürdün doğal gazla reaksiyonuna dayanır. Reaksiyon, katı katalizörle hızlandırılır.



Karbon disülfür, soğutma ve yoğunlaştırma yoluyla karışımdan ayrılır, çift damıtmayla saflaştırılır ve sodyum hidroksit ile yıkanır. Hidrojen sülfür, mineral yağ ile absorpsiyon yoluyla saflaştırılır ve elemental kükürdü geri kazanmak için Claus proses ünitesine gönderilir (Mineral Yağ ve Gaz Rafineleriyle ilgili MET-Refe bakın). Batı Avrupa dışında karbon disülfür üretimi hammadde olarak kömür kullanılarak yapıyor olabilir.

Cologne, Almanya'da karbon disülfür üretiminin akış şeması aşağıdaki Şekil 7.3'te verilmektedir.



Şekil 7.3: Cologne, Almanya'da CS₂ tesisinde karbon disülfür üretiminin akış şeması [88, UBA-Almanya, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]

7.3.3 Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri

7.3.3.1 Havaya salınan emisyonlar

Karbon disülfür üretimi kapalı reaktör sisteminde gerçekleştirilir. Emisyonlar, bağlantı parçası, vana, flanş ve pompa gibi kaçak yapmaya müsait parçalarda, işletmeye alma ve kapatma işlemleri sırasındaki ateşlemelerde ve depolama ve taşıma tesislerinde meydana gelebilir.

Güvenlik nedeniyle depolama tanklarında karbon disülfür üzerindeki boşluklar her zaman suyla veya azotla doldurulur. Suyla kapatma durumunda doldurulacak kaplarla buhar dengesi kurmak mümkün değildir ve mineral yağla yıkanan değiştirilen atık gazdan dolayı emisyonlar meydana gelir. Ürün için kapak olarak kullanılan suyun depolama tanklarından ilave emisyonlar oluşur. CS₂ azotla kapatılıp depolandığında tanktaki gaz hareketinden kaynaklı kaçak emisyonlar meydana gelir.

Cologne, Almanya'daki karbon disülfür emisyonları 1991 yılında şu şekildeydi [88, UBA-Almanya, 2004]:

• Dağınık kaynaklar ve alev:	540	kg/yıl
• Doldurmadan kaynaklı atık gaz (buhar):	35	kg/yıl
• Depolamadan kaynaklı emisyonlar (su):	400	kg/yıl
• Toplam emisyonlar:	975	kg/yıl
• Özgül emisyonlar:	12	g/ton üretilen CS ₂ .

Kükürt geri kazanımı için uygulanan Claus prosesi de ilave bir emisyon kaynağıdır. Bu emisyonlar genellikle N₂, CO₂, NO_x, H₂O, COS ve H₂S'dir. Claus ünitesi ve ilave atık gaz arıtma (Sulfreen tesisi) sonunda atık gazdaki kükürt bileşiklerinin konsantrasyonu 5 ‰'in altındadır. Atık gaz yakma ile tamamlanan uygun atık gaz arıtma işlemini kullanarak 8 kg SO₂/ton CS₂ özgül emisyon seviyesine ulaşılabilir [88, UBA- Almanya, 2004].

7.3.3.2 Suya salınan emisyonlar

Atık su, hidrojen sülfürü uzaklaştırmak için ürünün yıkanması veya su kapatmalı depolama yapılıyorsa su tankının taşması sonucunda oluşur. Cologne'deki CS₂ tesisinde ürünün yıkanması sonucunda yılda yaklaşık 1920 m³ atık su oluşurken, depolama tanklarından taşma nedeniyle yılda yaklaşık 10000 m³ atık su oluşur [88, UBA- Almanya, 2004]. Su merkezi bir atık su arıtma tesisinde arıtıldığından konsantrasyon ve yük değerleri mevcut değildir.

7.3.3.3 Katı atıklar

Bu proste iki tür atık oluşur:

- Optimum koşullar altında iki ila üç yıllık normal kullanım ömrünün dolmasından sonra eskimiş katalizör
- Hidrojen sülfür gazının karbon disülfürden arındırılması sonucu oluşan absorpsiyon yağı. Cologne'deki CS₂ tesisinde yılda 50 ton katı atık oluşmaktadır [88, UBA- Almanya, 2004].

7.3.4 Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler

Giriş: Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler – bkz. Bölüm 7.1.4

7.3.4.1 Havaya salınan emisyonları azaltmak için uygulanan önleyici önlemler

Tanım

Aleviden çıkan emisyonların toplam emisyonlardaki payı hala çok yüksek olduğundan tesis düzgün işletilerek ve iyi planlanmış bir üretim programıyla işletmeye alma ve kapatma işlemi sayıları en aza indirilmelidir. Kaliteli flanş keçeleri ve metal körüklü bağlantı parçaları kullanarak kaçak emisyonlar 10^{-4} mg/s.m³ seviyesine kadar indirilebilir. Şaft sızdırmaz pompalar teknik olarak sızdırmazdır.

Su tankının taşması ve dolum işlemleri sırasında CS₂'nin buharlaşmasının neden olduğu emisyonlar, su kapatmalı depolama tanklarına özgüdür. Bu emisyonlar, suyun yüzeyi yüzen toprakla kapatılarak azaltılabilir. Kapların tepe boşluğundan çıkan buhar yakalanmalı ve arıtma tesisine gönderilmelidir. Arıtma seçeneklerinden biri de atık gazdaki kalan CS₂ konsantrasyonlarının yaklaşık 500 mg/m³ olmasına imkân veren mineral yağda absorpsiyondur. Diğer atık gaz arıtma seçenekleri arasında CS₂'nin kriyojenik yoğunlaşması veya atık gazın termal oksitlenmesi yer alır. Sabit kubbeli tanklarda ürün depolama da mümkündür. Bu durumda taşıma kaplarıyla buhar dengesinin kurulması mümkündür ve yalnızca tanktaki gazların hareketinden kaynaklı kaçak emisyonlar salınır. Ürün depolama için belirtilen yöntemlerden biri güvenlik avantajlarına sahipken (su kapatmalı depolama), diğeri ise (sabit kubbeli tanklar) havaya salınan emisyonların daha düşük olmasını sağlar. Görünüşe göre genel olarak tercih edilen bir seçenek bulunmamaktadır.

Claus prosesinden çıkan atık gazda hala yüksek miktarlarda SO₂ ve H₂S bulunur. Bu nedenle, atık gaz arıtma işlemi (ör. Sulfreen veya Scot prosesleri) gerekir. Bu proseslerden birini uygularken dönüşüm faktörü %98,5'ten %99,9'a çıkarılabilir. Artık gazda COS ve H₂S bulunur. Atık gaz yakma işleminden sonra 3 mg/m³ altında bir konsantrasyonda sülfürik sülfür kalır.

Elde edilen çevresel faydalar

Prosesten salınan CS₂ buharları, SO₂, H₂S ve COS gaz emisyonlarının azaltılması ve aynı zamanda CS₂ tesisinden çıkan çıkış gazının alevlenmesi sırasında oluşan yanma ürünlerinin havaya salınan emisyonlarının en aza indirilmesi.

Çapraz ortam etkileri

Bilgi gönderilmedi.

İşletim verileri

Cologne, Almanya'daki örnek karbon disülfür tesisinde elde edilen endüstriyel deneyime göre havaya salınan emisyonların azaltılması konusunda CS₂ üretiminde uygulanacak temel, karmaşık işletimsel önlemler şunlardır [88, UBA- Almanya, 2004]:

- İşletmeye alma ve kapatma işlemlerinin sayısını en aza indirmek
- Difüz emisyonları önlemek için ekstra sızdırmaz bağlantı elemanları, flanş keçeleri ve şaft sızdırmaz pompalar kullanmak
- Suyla kapatma ile ürün depolama yapılırken su depolama tanklarında su yüzeyini kapatmak
- Suyla kapatma ile ürün depolama yapılırken kapların doldurulması sırasında çıkan havayı yakalamak ve arıtmak
- Ürün depolama için sabit kubbeli tanklar kullanılırken yüksek ve düşük basınç için emniyet valfleri, beyaz boyalı tanklar ve buhar dengeleme sistemleri kullanmak
- Claus prosesindeki atık gaz için %99,8'in üzerinde dönüşüm oranına ve mevcut tesislerde ise %99,5'in üzerinde bir dönüşüm oranına ulaşılmasını sağlayan yüksek performanslı bir arıtma sistemi kullanmak.

Yukarıda belirtilen önlemler uygulandığında havaya salınan özgül emisyonların üretilen bir ton karbon disülfür için 12 g CS₂ kadar düşük olması sağlanabilir.

Uygulanabilirlik

Metan prosesiyle CS₂ üreten tesisler için uygulanabilir (bkz. Bölüm 7.5.2).

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç

CS₂ tesislerinde işletme güvenliğinin artması ve CS₂ üretiminin çevre üzerindeki etkisinin azaltılması.

Örnek tesisler

Cologne, Almanya'daki karbon disülfür tesisi.

Referans literatür

[88, UBA- Almanya, 2004], [87, Ullmann's, 2001].

Uygulanan teknikler ve Claus prosesi sonucunda oluşan emisyonlarla ilgili bilgiler için Mineral Yağ ve Gaz Rafineleriyle ilgili MET-Ref'e bakın.

7.3.4.2 Atık su arıtma

Tanım

Karbon disülfür alkali yıkamaya tabi tutulduktan sonra çıkan atık suda sodyum sülfür bulunur, bu H₂O₂ ile oksitlenebilir.

Karbon disülfürden içerdiği için taşan depolama suyu temizlenmelidir. Temizlik işlemi hava basma pompası kullanarak yapılabilir. Elde edilen atık gaz salınmadan önce CS₂ termal oksitlemeye gönderilir.

Elde edilen çevresel faydalar

CS₂ tesisinden salınan atık sularda Na₂S içeriği ve CS₂ içeriğinin azaltılması.

Çapraz ortam etkileri

Sodyum sülfürün hidrojen peroksit ile oksitlenmesi sonucunda sodyum sülfidler/sülfatlar oluşur, ancak bunlar sucul ortam için daha az sorun yaratır. Dolayısıyla, karbon disülfürün temizlenmesi ve termal oksitlenmesi sonucunda gaz halde yanma ürünleri oluşacaktır (CO₂ ve SO₂).

İşletim verileri

Sodyum sülfürün oksitlenmesi ve karbon disülfürün temizlenmesiyle ilgili ayrıntılı işletim verisi sunulmamıştır.

Uygulanabilirlik

Metan prosesiyle CS₂ üreten tesisler için uygulanabilir (bkz. Bölüm 7.5.2).

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç

CS₂ üretiminin sucul ortam üzerindeki etkisinin azaltılması.

Örnek tesisler

Cologne, Almanya'daki karbon disülfür tesisi.

Referans literatür

[88, UBA- Almanya, 2004].

7.3.4.3 AtıkTanım

Katı atık oluşumunu önlemek için katalizörün kullanım ömrü uzatılmaktadır. Bu, reaktördeki sıcaklık azaltılarak ve yan reaksiyonlar en aza indirilerek sağlanır. Piroliz sonucu oluşan karbon katalizörü tıkalı olabileceğinden metan içeriği yüksek, başka hidrokarbon içeriği ise düşük doğal gaz kullanılması tercih edilir. Reaksiyonun doğru gerçekleşmesi esastır. CS₂ buharlarının absorpsiyonu için kullanılan mineral yağ geri dönüştürülmelidir.

Elde edilen çevresel faydalar

Reaksiyonda kullanılan katalizörün kullanım ömrünün uzatılması katı atık miktarını azaltacaktır. Mineral yağın geri dönüştürüldüğünde oluşan atık miktarı azalacaktır.

Çapraz ortam etkileri

Bilgi gönderilmedi.

İşletim verileri

Ayrıntılı veri gönderilmedi. Katalizörün kullanım ömrünü uzatarak atık miktarını en aza indirme (katalizör, gaz miktarı ve proses koşulları optimizasyonu).

Uygulanabilirlik

Metan prosesiyle CS₂ üreten tesisler için uygulanabilir (bkz. Bölüm 7.5.2).

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç

Tesisin işletilebilirliğini artırma, karbon disülfür üretiminin üretim maliyetinin düşmesi ve çevrenin korunması.

Örnek tesisler

Cologne, Almanya'daki karbon disülfür tesisi.

Referans literatür

[88, UBA- Almanya, 2004].

7.3.5 Karbon disülfür üretimi için Mevcut En İyi Teknikler

MET Bölümü ve içeriğinin anlaşılmasıyla ilgili genel bilgiler için Bölüm 7.1.5'e bakın.

Karbon disülfür AB'de sülfürün doğal gazla yüksek sıcaklıkta katalize reaksiyonuna dayanan metan prosesi ile üretilmektedir. Gaz haldeki karışımdan ayrıldıktan sonra CS₂ damıtma ile saflaştırılır ve sodyum hidroksit ile yıkanır.

Yan ürün olarak oluşan hidrojen sülfür saflaştırılır ve Claus prosesi kullanılarak elemental sülfüre dönüştürülür.

Metal prosesiyle karbon disülfür üretiminde MET şu şekildedir:

1. Havaya salınan emisyonları azaltacak önleyici önlemleri uygulayarak havaya salınan karbon disülfür emisyonlarını bir ton nihai CS₂ ürünü başına 12 g CS₂ altına düşürmek (bkz. Bölüm 7.3.3.1 ve 7.3.4.1):
 - İşletmeye alma ve kapatma işlemlerinin sayısının en aza indirilmesi
 - Difüz emisyonları önlemek için ekstra sızdırmaz bağlantı elemanları, flanş keçeleri ve shaft sızdırmaz tasarımlı pompalar kullanılması
 - Suyla kapatma ile ürün depolama yapılırken su depolama tanklarında su yüzeyinin kapatılması
 - Suyla kapatma ile ürün depolama yapılırken kapların doldurulması sırasında çıkan havanın yakalanması ve arıtılması
 - Ürün depolama için sabit kubbeli tanklar kullanılırken yüksek ve düşük basınç için emniyet valfleri, beyaz boyalı tanklar ve buhar dengeleme sistemleri kullanmak.
2. Claus prosesinin atık gazından çıkan kükürt bileşiklerinin (SO₂ ve H₂S) elemental kükürde dönüşme oranını %99,8'in üzerinde, mevcut tesislerde ise %99,5'in üzerinde tutmak. Bu, çıkış gazının 3 mg S/Nm³ altında nihai sülfürik bileşik konsantrasyonuna ulaşacak şekilde yüksek performanslı gaz arıtma sistemi kurup ardından atık gaz yakma işlemiyle gerçekleştirilebilir (bkz. Bölüm 7.3.3.1 ve 7.3.4.1).
3. Boşaltılan atık suların sucul ortamlar üzerindeki etkisini azaltmak için CS₂ ürününün alkali yıkaması sonucu oluşan ve sodyum sülfür (Na₂S) içeren atık suların hidrojen peroksit (H₂O₂) ile oksitleme yoluyla sodyum sülfidler ve sülfatlar verecek şekilde arıtılması- bkz. Bölüm 7.3.4.2.
4. Boşaltılan atık suların sucul ortam üzerindeki etkisini azaltmak için atık suların (CS₂ depolama tankından taşan) sıyırma ve ardından çıkan atık gazdaki CS₂'nin termal oksitleme yoluyla arıtılması- bkz. Bölüm 7.3.4.2.
5. Katalizörün kullanım ömrünü uzatarak (katalizör, gaz kalitesi ve proses koşulları optimizasyonu) ve CS₂ buharlarının absorpsiyonu için kullanılan mineral yağın geri dönüştürülmesi yoluyla toprağa atılan katı atıkların en aza indirilmesi- bkz. Bölüm 7.3.4.3

7.4 Demir klorür

7.4.1 Genel bilgiler

7.4.1.1 Giriş – demir klorür (FeCl_2)

Demirin tüm halojenürleri arasından yalnızca demir (II) klorür (demir klorür) bu belge kapsamına dahil edilmiştir çünkü üretimi klorür proses yöntemine göre titanyum oksit imalatıyla doğrudan bağlantılıdır – bkz. Bölüm 3.2. Demir klorür hakkında bilgi edinmek için EIPPCB web sitesinde yer alan 'LVIC-S endüstrisi hakkında bilgi alışverişi sırasında sunulan ek bilgiler' ve Demir İçeren Metal İşleme Endüstrisi (FMP) hakkındaki MET-Ref'e bakın. Demir klorür üretiminde kullanılan diğer yöntemlerin açıklamaları için Demir İçeren Metal İşleme Endüstrisi (FMP) hakkındaki MET-Ref'e bakın.

Demir klorür, diğer adıyla demir (II) klorür FeCl_2 , susuz formda ve $\text{FeCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ve $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ şeklinde sulu formda bulunur. Susuz demir (II) klorür, ısıtılmış bir metalden kuru hidrojen klorür HCl akımı geçirilerek elde edilebilir.

Sulu formlar seyreltik hidroklorik asit kullanılarak elde edilebilir. Çeliğin hidroklorik asitle dağlanması sonucunda büyük miktarlarda demir (II) klorür oluşur [87, Ullmann's, 2001].

Demir (II) klorür çözeltisi, titanyum dioksit üretiminde kullanılan klorür prosesinden yan ürün olarak elde edilebilmektedir (bkz. Bölüm 3.2.2.4), bu bölümün geri kalan kısmında sadece klorür proses yöntemiyle TiO_2 üretimi kapsamında demir klorür (FeCl_2) üretimi ele alınacaktır [90, CEFIC-INCOPA, 2004].

7.4.1.2 Demir klorür (FeCl_2) hakkında gerekli bilgiler

Ürün Adı: Demir klorür
Kimyasal Formülü: FeCl_2
CAS numarası: 7758-94-3

Demir klorür, yani demir (II) klorür FeCl_2 , oldukça yaygın bir demir tuzu olup temel kullanım alanları aşağıda Tablo 7.14 'te gösterilmiştir.

Kullanım	Uygulama
Su arıtma	Doğrudan koagülan olarak veya bir demir (III) bileşiğine dönüştürüldükten sonra
H_2S indirgenmesi	H_2S kokusunu azaltmak için şehir kanalizasyon sistemlerine eklenen katkı maddesi
Pigment	Demir oksit pigmentlerinin üretiminde kullanılmak üzere hammadde olarak
Toprak immobilizasyonu	Topraktaki As, Cr, V ve Cd elementlerinin immobilizasyonu

Tablo 7.14: Demir klorürün başlıca kullanım alanları [90, CEFIC-INCOPA, 2004]

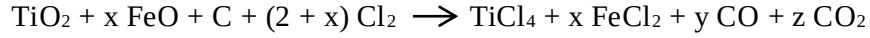
Demir klorür üretimi, titanyum dioksit içeren demir hammaddesine dayalı klorür proses yöntemiyle titanyum dioksit üretiminin ayrılmaz bir parçasıdır (bkz. Bölüm 3.2.2.4). Demir klorürün satışıyla bu hammadde kaynağından tamamen faydalanılmış olmaktadır.

İstenen pazarın TiO_2 pazarıyla dengede olması gerekmektedir ancak bu her zaman mümkün olmadığından pazar talebini karşılamak için üretime ihtiyaç duyulmakta ve bu da fiyatların genel olarak düşük olmasına neden olmaktadır. Ortalama fiyatların düşük olması ise çelik endüstrisinden atık ürün olarak çıkan demir klorürün anlamlı bir rekabet yapabilmesini imkânsız hale getirmektedir.

Avrupa'daki demir klorür kapasitesinin 250000 ton olduğu ve bunun yaklaşık 80000 tonunun çelik endüstrisinde üretildiği tahmin edilmektedir.

7.4.2 Proses açıklaması

Demir klorürler, klorür yöntemiyle titanyum dioksit üretimi prosesinde ihtiyaç duyulan indirgeyici ajan olarak karbonun varlığında demir/titanyum cevherlerinin klorlanması sonucunda doğrudan oluşur.

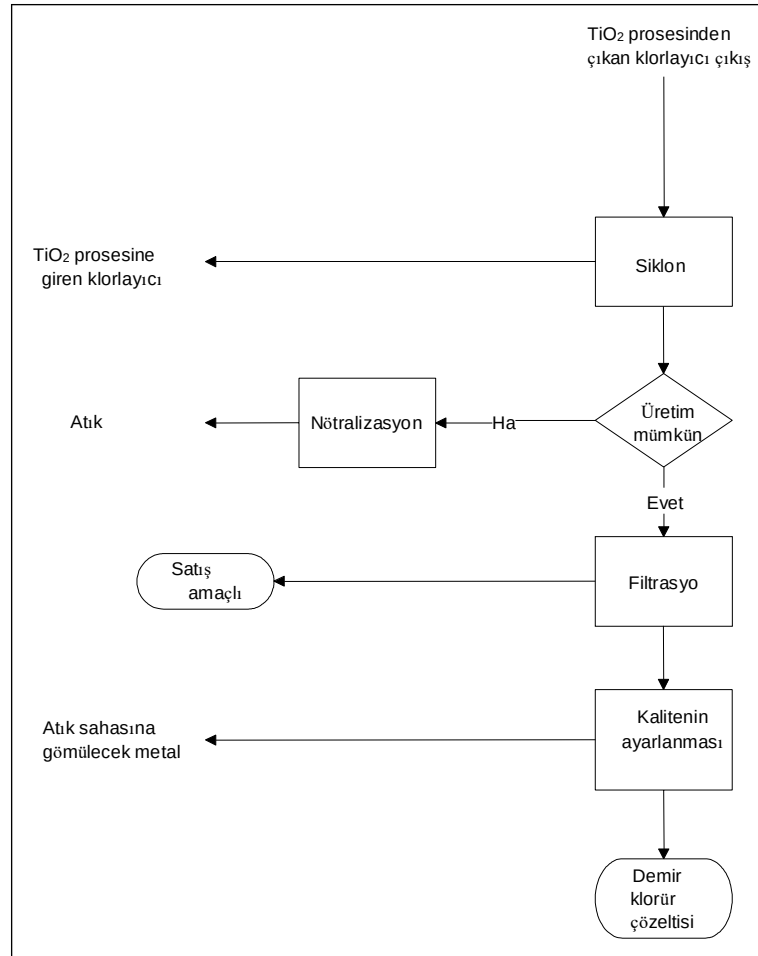


Titanyum dioksit üretiminden bir ton TiO_2 pigmenti başına en az 940 kg %20 FeCl_2 çözeltisi geri kazanılabilir [42, UBA-Almanya, 2001].

Demir klorür tozu bir siklon içinde üretim prosesi gazlarından ayrılır ve zayıf hidroklorik asit içinde yeniden çamur haline getirilir. Kullanılan hammaddenin demir içeriğine bağlı olarak pazarlanabilir bir demir klorür çözeltisi işlenebilir, aksi halde bu malzemenin nötr hale getirilip dökülmesi gerekir. Demir içeriği yüksekse siklonda da ayrılan karbon tozunun filtrasyon adımıyla uzaklaştırılıp daha sonra satış için işleminden geçirilmesi gerekir.

Müşteri gereksinimlerine bağlı olarak, demir klorür çözeltisinde bir arada bulunan metallerin (eser element olarak ağır metaller) içeriği seçici çöktürmeyle ayarlanabilir, yani, bir arada bulunan metaller hidroksit veya sülfid olarak çöktürülüp ardından demir klorür çözeltisinden ayrılarak katı atık sahasına gömülebilir.

Klorür proses yöntemine göre titanyum dioksit üretimine giriş yönünde bağlanmış demir klorür üretimi proses akış şeması Şekil 7.4'te verilmiştir.



Şekil 7.4: Demir klorür üretimi proses akış şeması [90, CEFIC-INCOPA, 2004]

Pazarlanabilir bir demir klorür çözeltisi üretilebilmesi, titanyum dioksit üretiminde kullanılan titanyumlu cevherin demir konsantrasyonuna bağlıdır. Pazarlanabilir bir demir klorür elde edilebilmesi için cevherdeki Fe:Ti oranı <1:7,5 olmalıdır. Titanyum dioksit pigmentlerinin üretiminde klorlama teknolojisine bağlı olarak demir içeriği >%10,5 cevherler kullanılır.

7.4.3 Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri

Demir klorür üretimindeki tipik tüketim ve emisyon değerleri Tablo 7.15.'te verilmiştir.

Hammaddeler ve enerji tüketimi	
HCl tüketimi m ³ /t ürün	0,007
Enerji tüketimi GJ/t ürün	0,12
Havaya salınan emisyonlar	
Kimyasal	Emisyon kg/t ürün
Yok	Uygulanmaz
Suya emisyon	
Kimyasal	Emisyon kg/t ürün
Yok	Uygulanmaz
Toprağa atılan atık	
Kimyasal	Atık kg/t ürün
Filtre çamuru	Uygulanmaz
Metal hidroksitleri	160 kg/t saflaştırılmış FeCl ₂ çözeltisi

Tablo 7.15: Demir klorür üretimindeki tipik tüketim ve emisyon değerleri [90, CEFIC-INCOPA, 2004]

Dolaylı emisyonlar enerji tüketimine bağlı olarak uygulanabilir. Ancak, enerji tüketimi, klorür proses yöntemiyle TiO₂ üretiminde belirtilen rakamlara dahildir (Bkz. Bölüm 3). Kullanılan farklı filtrasyon ekipmanları arasında enerji tüketimi bakımından anlamlı farklar bulunmamaktadır [90, CEFIC-INCOPA, 2004].

7.4.4 Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler

Giriş: Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler – bkz. Bölüm 7.1.4

7.4.4.1 TiO₂ üretimiyle entegre FeCl₂ üretimi

Tanım

Klorür proses yöntemiyle TiO₂ üretiminden çıkan ana proses akımı olan TiO₂ tesisinden çıkan klorlayıcı çıkış gazı, demir klorür üretiminin hammaddesidir. Demir klorür tozu siklonda ayrıldıktan sonra gaz, TiO₂ üretimi için geri dönüştürülür. Demir klorür tozu zayıf hidroklorik asit içinde yeniden çamur haline getirilir. Kullanılan hammaddenin demir içeriğine bağlı olarak pazarlanabilir bir demir klorür çözeltisi işlenebilir, aksi halde bu malzemenin nötr hale getirilip dökülmesi gerekir. Demir içeriği yüksekse siklonda da ayrılan karbon tozunun filtrasyon adımıyla uzaklaştırılıp daha sonra satış için işleminden geçirilmesi gerekir.

Esas olarak katı atık sahasına gömülen metal hidroksitlerinden oluşan toprağa yayılan atıkların (bkz. Şekil 7.4) dışında demir klorür çözeltisi üretiminde kullanılan filtrasyon, nötralizasyon ve ekstraksiyon ekipmanlarından kaynaklanan doğrudan emisyon bulunmamaktadır.

Elde edilen çevresel faydalar

Demir klorür üretimi çevre dostu bir prosestir. Siklondan çıkan metal klorürler ve kokun pazarlanabilir ürünlere işlenmesinin çevreye faydası vardır çünkü üretilen ve kullanılan her bir ton, ana TiO₂ tesisinden çıkan atığın daha sonra işlenmesi ihtiyacını ortadan kaldırmaktadır.

Çapraz ortam etkileri

Pazarlanabilir bir demir klorür elde edilebilmesi için titanyumlu cevherdeki Fe:Ti oranı $<1:7,5$ olmalıdır. Aksi halde bu malzemenin nötr hale getirilip katı atık sahasına gömülmesi gerekir (bkz. Şekil 7.4).

İşletim verileri

Ayrıntılı veri gönderilmedi.

Uygulanabilirlik

Sadece klorür prosesi yöntemine dayanan TiO_2 tesislerine entegre edilmiş $FeCl_2$ tesisleri için geçerlidir.

Ekonomi

Herhangi bir veri sunulmamış olsa da demir klorürün satışının ve dağıtımının en üst seviyeye çıkarılması, fabrikanın çevre yönetimi sisteminin önemli bir kısmını oluşturmaktadır.

Uygulama için itici güç

Çevrenin korunması. Klorür prosesi yöntemiyle titanyum dioksit üretilmesiyle doğrudan bağlantılı genişletilmiş pazarlanabilir ürün yelpazesi.

Örnek tesisler

Almanya Leverkusen'deki klorür prosesi yöntemine dayanan TiO_2 tesisine entegre demir klorür tesisi (bkz. Tablo 3.6).

Referans literatür

[90, CEFIC-INCOPA, 2004], [20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Almanya, 2001].

7.4.5 Demir Klorür Üretimi için Mevcut En İyi Teknikler

Mevcut En İyi Teknikleri (MET) Bölümü ve içeriğinin anlaşılması için genel bilgiler Bölüm 7.1.5.'te yer almaktadır.

Bu belgenin önceki bölümlerinde de gösterildiği üzere, susuz demir klorür ve demir klorür çözeltisi farklı proses yöntemleriyle üretilmektedir. Ancak verilen bilgiler ışığında, MET sonuçları sadece klorür prosesi yöntemiyle TiO_2 üretimiyle entegre $FeCl_2$ çözeltisi üretimiyle ilgilidir – Bkz. Bölüm 3.2.4.3 ve 7.4.

Klorür prosesi yöntemiyle TiO_2 üretimiyle entegre demir klorür çözeltisi üretimi için MET:

1. Klorlayıcı çıkış gazından (TiO_2 tesisine geri dönüştürülür) $FeCl_2$ tozu uzaklaştırılır ve aşağıda belirtilen teknikler en uygun sıralamayla kullanılarak üretilen her ton TiO_2 başına en az 940 kg %20 $FeCl_2$ çözeltisi geri kazanılır (bkz. Bölüm 7.4.2, 7.4.3 ve 7.4.4.1):
 - $FeCl_2$ tozunun siklon içinde ayrılması
 - $FeCl_2$ tozunun zayıf hidroklorik asit içinde yeniden çamur haline getirilmesi
 - $FeCl_2$ bulamacının filtrasyonu
 - Seçici çöktürme yöntemiyle $FeCl_2$ çözeltisindeki ağır metal içeriğinin ayarlanması (Saflaştırılan $FeCl_2$ çözeltisinin her bir tonu başına yak. 160 kg metal hidroksiti katı atık sahasına gömülecektir).
2. Karbon tozu filtrasyon yöntemiyle $FeCl_2$ çamurundan uzaklaştırılır ve daha sonra işlenerek pazarlanabilir kok ürünü elde edilir (bkz. Bölüm 7.4.2 ve 7.4.4.1).

7.5 Demir sülfat ve ilgili ürünler

Bu bölümde yer alan bilgiler, titanyum dioksit üretiminden beraber elde edilen ürünler olan demir tuzlarının üretimiyle ilgilidir. Bu kimyasalların tamamı, sülfat prosesi yöntemiyle TiO_2 üretiminden çıkan demir sülfat heptahidrat için sıkça kullanılan bir isim olan 'demir sülfat'tan türemiş veya onunla ilişkilidir.

7.5.1 Demir sülfat heptahidrat

7.5.1.1 Gerekli bilgiler

Ürün Adı: Demir sülfat
CAS Numarası: 7782-63-0 (heptahidrat), 7720-78-7 (genel)

Demirli sülfat heptahidrat, sık kullanılan bir demir tuzudur ve başlıca kullanım alanları Tablo 7.16'da gösterilmiştir.

Kullanım	Uygulama
Su arıtma	Doğrudan koagülan olarak veya bir demir (III) bileşiğine dönüştürüldükten sonra
Tarım/bahçecilik	Fe eksikliği olan topraklarda yetişen bitkilerde demir klorozunun önlenmesi. Yosun kontrolü.
Pigment	Demir oksit pigmentlerinin üretiminde kullanılmak üzere hammadde olarak
Cr(VI) indirgenmesi	Çimentonun işlemden geçirilerek 6 ⁺ oksitlenme aşamasından 3 ⁺ oksitlenme aşamasına indirgenmesi ve böylece kullanıcılar için krom dermatiti riskinin önlenmesi

Tablo 7.16: Demir sülfat heptahidratın başlıca kullanım alanları

Demir sülfat üretimi, sülfat yöntemi ve ilmenit hammaddesine dayanan titanyum dioksit üretimi prosesinin ayrılmaz bir parçasıdır [59, CEFIC-TDMA, 2004]. Demir sülfatın satışıyla bu hammadde kaynağından tamamen faydalanılmış olmaktadır. İstenen pazarın TiO_2 pazarıyla dengede olması gerekmektedir ancak bu her zaman mümkün olmadığından bir miktar stoklama yapılması ihtiyacını doğurmakta ve genel fiyatları düşürmektedir. Ortalama fiyatların düşük olması da Avrupa dışında demir sülfat heptahidrat ürünü için rekabeti ciddi anlamda engellemektedir.

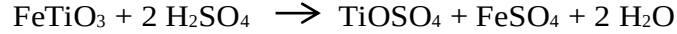
Avrupa'daki başlıca demir sülfat heptahidrat üreticilerinin listesi Tablo 7.17'de verilmiştir.

Ülke	Tesis sayısı	Kapasite (yıllık ton)
Birleşik Krallık	1	95000
İspanya	1	170000
Almanya	2	370000
Norveç	1	108000
Fransa	1	50000
Finlandiya	1	268000
Çek Cumhuriyeti	1	70000
Polonya	1	90000
Toplam	9	1221000

Tablo 7.17: Avrupa'daki başlıca demir sülfat heptahidrat üreticileri [59, CEFIC-TDMA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]

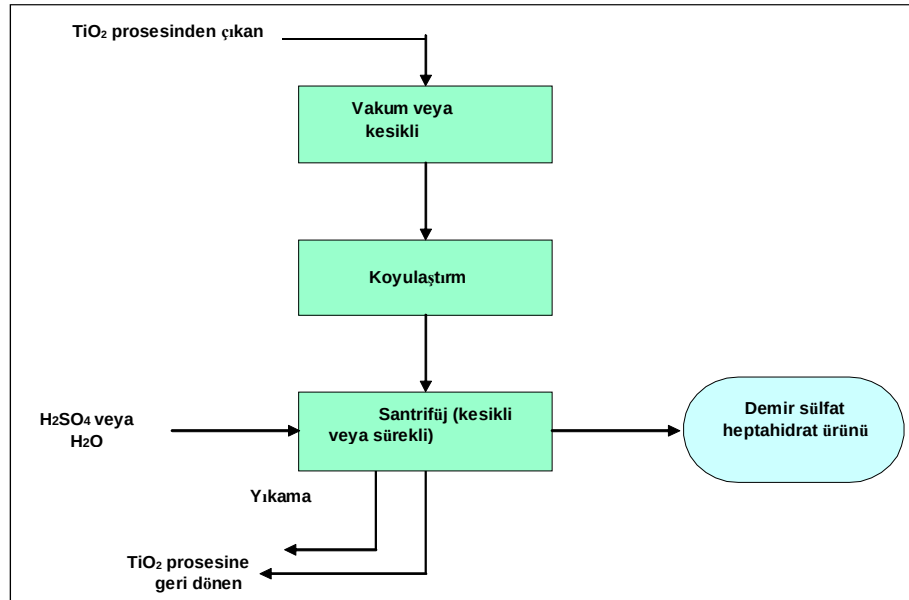
7.5.1.2 Proses açıklaması

Demir sülfatlar, sülfat yöntemiyle titanyum dioksit üretimi prosesinde ihtiyaç duyulan sülfürik asitle karıştırılmış demir/titanyum cevherlerinin parçalanması sonucunda doğrudan oluşur.



Demir sülfat daha sonra üretim prosesi likörlerinden konsantrasyona göre ayrılır ve soğutulduktan sonra demir sülfat heptahidrat kristalleşir. Bu ürün daha sonra genellikle koyulaştırılıp santrifüjle uzaklaştırılarak ekstrakte edilebilir. Kristalleşen ürün su veya asitle yıkanarak istenen kalite elde edilebilir. Bu ürün küçük miktarda serbest nem içerir ve 'nemli kristal' olarak adlandırılabilir. Bazı pazarlar için ürün kurutularak içindeki serbest nem uzaklaştırılır ve işleme özellikleri iyileştirilir ya da daha da kurutularak monohidrit ürün üretilir. Belli bir üretim programı için mevcut demir proporsiyonunun uzaklaştırılması pazar tarafından zorunlu kılınmakta ve proses likörünün özelliklerine göre kontrol edilmektedir. Proses liköründen çok fazla miktarda demir sülfat uzaklaştırılırsa TiO_2 kristallerinin üretildiği hidroliz prosesinin kontrolü kaybedilebilir. Bu kararsızlık da nihai TiO_2 pigmentinin kalitesini ciddi ölçüde düşürebilir.

Demir sülfat üretiminin akış şeması Şekil 7.5.'te verilmiştir.



Şekil 7.5: Proses akış şeması – demir sülfat üretimi [59, CEFIC-TDMA, 2004]

7.5.1.3 Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri

Demir sülfat üretimindeki tipik tüketim ve emisyon değerleri Tablo 7.18.de verilmiştir.

Enerji ve su tüketimi	
Enerji tüketimi GJ/t ürün	0,1 – 0,6
Su tüketimi m ³ /t ürün	2,0 (açık devre soğutma için 20 – 30)
Havaya salınan emisyonlar	
Kimyasal	Emisyon kg/t ürün
Yok	Uygulanmaz
Suya emisyon	
Kimyasal	Emisyon kg/t ürün
Yok	Uygulanmaz
Toprağa atılan atık	
Kimyasal	Atık kg/t ürün
Yok	Uygulanmaz

Tablo 7.18: Demir sülfat üretimindeki tipik tüketim ve emisyon değerleri [59, CEFIC-TDMA, 2004]

Enerji tüketimiyle ilişkili dolaylı emisyonlar geçerlidir ancak, bu enerji tüketimi, sülfat proses yöntemiyle TiO₂ üretiminde belirtilen rakamlara dahildir (bkz. Bölüm 3.3.3).

7.5.1.4 Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler

Giriş: Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler – bkz. Bölüm 7.1.4

Demir sülfat heptahidrat üretim prosesinden doğrudan emisyon olmadığından, kullanılan kristalizasyon ve ekstraksiyon ekipmanları MET açısından kritik olarak değerlendirilmemektedir.

7.5.1.4.1 TiO₂ üretimiyle entegre demir sülfat üretimi

Tanım

Sülfat yöntemiyle titanyum dioksit üretimiyle ilişkili demir sülfat üretiminden kaynaklı doğrudan emisyon bulunmamakla birlikte kristalizasyon ve kullanılan demir sülfat ekstraksiyon ekipmanlarından (santrifüj) herhangi bir sıvı veya katı salımı gerçekleşmemektedir. Hammadde beslemesi, TiO₂ üretiminden çıkan ana proses akımıdır ya da hidrolizden çıkan ana likördür ve demir sülfat ekstraksiyonu sonrasında oluşan filtrat likörü TiO₂ üretim prosesine geri dönüştürülür ya da asit yeniden konsantrasyon tesisine gönderilerek işlenir ve geri dönüştürülür. Benzer şekilde ürünün yıkama likörleri TiO₂ üretim prosesine geri dönüştürülür (yukarıdaki Şekil 7.5 'e bakın).

Üretilen demir sülfat miktarı, titanyum dioksit üretim prosesinde kullanılan karışık titanyum/demir cevherinin konsantrasyonu ve parçalanmış likörleri azaltmak amacıyla ekstra demir ilave edilebildiğinden, cevherin oksitlenme seviyesi ve kristalizasyon ve ekstraksiyon verimiyle ilişkilidir. Aynı zamanda asit yeniden konsantrasyon tesisleri de bulunan titanyum dioksit üretim proseslerinde pazar talebine bağlı olarak demir sülfat heptahidrat ile demir sülfat monohidrat/filtre tuzları arasındaki oran ayarlanabilmektedir.

Elde edilen çevresel faydalar

Demir sülfat üretimi çevre dostu bir prosestir ve demir sülfatın kendisi de çevreye faydalıdır çünkü üretilen ve kullanılan bir ton başına ana TiO₂ tesis atığının ekstra işleminden geçirilmesi ihtiyacı azalmaktadır.

Çapraz ortam etkileri

Herhangi bir bilgi gönderilmedi.

İşletim verileri

Ayrıntılı veri gönderilmedi. Üretim seviyeleri, üretilen her bir ton TiO_2 başına 4,5 ton'a ulaşabilmektedir (kısmen cevherin demir içeriğine bağlıdır).

Uygulanabilirlik

Sadece sülfat prosesi yöntemine dayanan TiO_2 tesislerine entegre edilmiş demir sülfat tesisleri için geçerlidir.

Ekonomi

Herhangi bir veri sunulmamış olsa da demir sülfat satışının ve dağıtımının en üst seviyeye çıkarılması, fabrikanın çevre yönetimi sisteminin önemli bir kısmını oluşturmaktadır.

Uygulama için itici güç

Çevrenin korunması. Çevreye olan etkinin azaltılması aynı zamanda TiO_2 Uyumlaştırılmış Direktif gereklerinden de kaynaklanmaktadır [21, AT Konseyi, 1992].

Sülfat prosesi yöntemiyle titanyum dioksit üretilmesiyle doğrudan bağlantılı genişletilmiş pazarlanabilir ürün yelpazesi.

Örnek tesisler

Poli, Finlandiya'daki sülfat prosesine dayalı TiO_2 tesisine bağlı demir sülfat tesisi

Referans literatür

[59, CEFIC-TDMA, 2004], [20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Almanya, 2001].

7.5.1.5 Demir sülfat heptahidrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) üretimi için Mevcut En İyi Teknikler

Mevcut En İyi Teknikleri (MET) Bölümü ve içeriğinin anlaşılması için genel bilgiler Bölüm 7.1.5.'te yer almaktadır.

Demir sülfat heptahidrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) üretimi için MET:

Satılabilir demir sülfat heptahidrat (demir sülfat) üretimi için sülfat yöntemi prosesine dayalı TiO_2 üretimi prosesi entegre edilip optimize hale getirilerek TiO_2 tesisinden tahliye edilen atık suların çevre üzerindeki etkisinin en az seviyeye indirilmesi. Titanyumlu cevherin demir içeriğine bağlı olarak demir sülfat ekstraksiyon ve kullanım seviyeleri şu değere ulaşabilir Üretilen her bir ton TiO_2 başına 4,5 ton $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (bkz. Bölüm 7.5.1.4.1).

7.5.2 Demir sülfat monohidrat

7.5.2.1 Gerekli bilgiler

Ürün Adı: Demir sülfat

CAS Numarası : 17375-41-6 (monohidrat), 7720-78-7 (genel)

Çözeltideki demir veya asit konsantrasyonu, kullanılabilir suyu azaltacak kadar artarsa demir sülfat heptahidrat yerine monohidrat olarak kristalleşecektir [59, CEFIC-TDMA, 2004]. Böyle koşullar titanyum dioksit prosesinde sülfat yöntemi kullanıldığında asit geri dönüştürme sistemlerinde meydana gelir, burada prostesten geri kazanılan asit ısıtılıp buharlaştırılarak konsantre hale getirilir ve asit değerleri eski haline döndürülür, demir sülfat monohidrat da haliyle asit geri dönüşümünden elde edilen filtre tuzu olarak adlandırılabilir. Bu ürünün tipik olarak Fe içeriği demir sülfatın kurutulmasıyla üretilen monohidrattan daha düşüktür, bu da aşağıdaki Tablo 7.19 'da gösterildiği gibi farklı kullanımlar sağlamaktadır:

Ürün	Kullanım	Uygulama
Asit geri dönüşümünden elde edilen demir sülfat monohidrat	Tarımsal Cr(VI) indirgenmesi	Gübre veya kompost üretimi için hammadde. Çimentonun işlemiden geçirilerek 6 ⁺ oksitlenme aşamasından 3 ⁺ oksitlenme aşamasına indirgenmesi ve böylece kullanıcılar için krom dermatiti riskinin önlenmesi

Tablo 7.19: Demirli sülfat monohidratın başlıca kullanım alanları

Avrupa'daki başlıca üreticilerin listesi Tablo 7.20.'de verilmiştir.

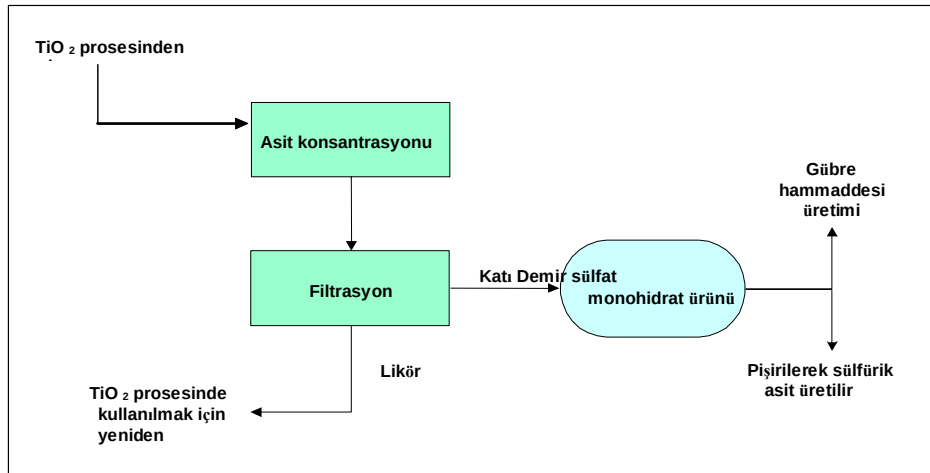
Ülke	Tesis Sayısı	Yıllık tonluk kapasite
İspanya	1	100000
Almanya	1	50000
Fransa	1	100000
Toplam	3	250000

Tablo 7.20: Avrupa'daki başlıca demir sülfat monohidrat üreticileri (TiO₂ üretimi hariç) [59, CEFIC-TDMA, 2004]

7.5.2.2 Proses açıklaması

Çöken demir sülfat monohidrat filtrasyon yöntemiyle asit likörlerinden ekstrakte edilir. Bu, ürünün sadece konsantrasyon ve filtrasyonundan daha fazla aşamaya sahip birçok aşamalı proses olabilir. Bu asit geri dönüşüm prosesi bu belgenin 3.3.2.10.1 . Bölümünde anlatılmaktadır.

Asit geri dönüşümünden demir sülfat monohidrat üretilmesi prosesinin akış şeması Şekil 7.6.'da verilmiştir.



Şekil 7.6: Proses akış şeması – demir sülfat monohidrat üretimi [59, CEFIC-TDMA, 2004]

7.5.2.3 Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri

Demir sülfat monohidrat üretimindeki tipik tüketim ve emisyon değerleri Tablo 7.21.'de verilmiştir.

Enerji ve su tüketimi	
Enerji tüketimi GJ/t ürün	6 (asit konsantrasyonu için)
Su tüketimi m ³ /t ürün	5
Havaya salınan emisyonlar	
Kimyasal	Emisyon kg/t ürün
Yok	Uygulanmaz
Suya emisyon	
Kimyasal	Emisyon kg/t ürün
Yok	Uygulanmaz
Toprağa atılan atık	
Kimyasal	Atık kg/t ürün
Yok	Uygulanmaz

Tablo 7.21: Tüketim ve emisyon değerleri – demirli sülfat monohidrat üretimi [59, CEFIC-TDMA, 2004]

7.5.2.4 Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler

Giriş: Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler – bkz. Bölüm 7.1.4

7.5.2.4.1 TiO₂ üretimiyle entegre FeSO₄ monohidrat üretimi

Tanım

Çöken demir sülfat monohidrat filtrasyon yöntemiyle asit likörlerinden ekstrakte edilir. Demir sülfat monohidrat üretimi kaynaklı doğrudan emisyon bulunmamaktadır ve kullanılan filtrasyon ekipmanları çevreye etkileri bakımından kritik olarak değerlendirilmemiştir (bkz. yukarıdaki Şekil 7.6). Hem demir sülfat heptahidrat ekstraksiyonu hem de asit geri dönüşümü olan sülfat yöntemine dayalı TiO₂ tesisleri için monohidrat ile heptahidrat arasındaki üretim dengesi pazar talebine göre ayarlanabilir. Ürünün saflığı da TiO₂ üretim prosesinde kullanılan cevhere bağlı olacaktır.

Elde edilen çevresel faydalar

Çökmüş demir sülfat monohidrat üretimi çevre dostu bir prosestir ve çevreye faydalıdır çünkü üretilen ve kullanılan bir ton başına ana TiO₂ tesis atığının ekstra işlemden geçirilmesi ihtiyacı ortadan kaldırmaktadır.

Çapraz ortam etkileri

Pazarın olmadığı durumlarda nötralizasyon ve atık sahasına gömme işlemleri uygulanabilir.

İşletim verileri

Ayrıntılı veri gönderilmedi.

Uygulanabilirlik

Sadece sülfat prosesi yöntemine dayanan TiO₂ tesislerine entegre edilmiş çökmüş demir sülfat monohidrat tesisleri için geçerlidir.

Ekonomi

Herhangi bir veri sunulmamış olsa da demir sülfat satışının ve dağıtımının en üst seviyeye çıkarılması, fabrikanın çevre yönetimi sisteminin önemli bir kısmını oluşturmaktadır.

Uygulama için itici güç

Çevrenin korunması. Sülfat prosesi yöntemiyle titanyum dioksit üretilmesiyle doğrudan bağlantılı genişletilmiş pazarlanabilir ürün yelpazesi.

Örnek tesisler

İspanya Huelva'daki çökmüş demir sülfat monohidrat tesisi (sülfat prosesine dayalı TiO_2 tesisiyle bağlantılı).

Referans literatür

[59, CEFIC-TDMA, 2004], [20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Almanya, 2001].

7.5.2.5 Demir sülfat monohidrat ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) üretimi için Mevcut En İyi Teknikler

Mevcut En İyi Teknikleri (MET) Bölümü ve içeriğinin anlaşılması için genel bilgiler Bölüm 7.1.5.'te yer almaktadır.

Demirli sülfat monohidrat ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) üretimi için MET:

Çöktürme ve filtrasyon yöntemleriyle asit likörlerinden ekstrakte edilen satılabilir demir sülfat monohidrat üretiminde kullanılan sülfat yöntemine dayanan TiO_2 üretim prosesindeki sülfürik asit konsantrasyon ve filtrasyon işlemlerinin entegrasyonu ve optimizasyonu. Monohidrat ile heptahidrat arasındaki üretim dengesi pazar talebine göre ayarlanabilir (Bkz. Bölüm 7.5.2.4.1).

7.5.3 Demir sülfat heptahidrat ve monohidrat**7.5.3.1 Gerekli bilgiler**

Ürün Adı: Demir sülfat

CAS Numarası: 7782-63-0 (heptahidrat)

7720-78-7 (genel)

17375-41-6 (monohidrat).

Kurutulmuş demir sülfat heptahidrat ve demir sülfat monohidrat, demir sülfat kurutularak üretilmektedir. Serbest nemi uzaklaştırılmış kuru bir heptahidrat ürünü ya da kristalizasyon suyu uzaklaştırılmış bir monohidrat ürünü veren sülfat yöntemine dayalı TiO_2 prosesinden çıkan demir sülfat heptahidratın basitçe kurutulması [59, CEFIC-TDMA, 2004]. Bu ürünlerin kullanım özellikleri santrifüjle başlangıçta ekstrakte edilen 'nemli kristal' heptahidrat ürününden daha üstündür. Başlıca kullanım alanları Tablo 7.22.'de gösterilmiştir.

Ürün	Kullanım	Uygulama
Demir sülfat kurutularak kurutulmuş sülfat heptahidrat ve demir sülfat monohidrat elde edilmesi	Hayvan yemi	Hayvan yemine demir ilavesi
	Bahçecilik	Çim için yosun kontrolü
	Cr(VI) indirgenmesi	Çimentonun işlemde geçirilerek 6+ oksitlenmesi aşamasından 3+ oksitleme aşamasına indirgenmesi ve böylece kullanıcılar için krom dermatiti riskinin önlenmesi

Tablo 7.22: Demirli sülfat monohidratın başlıca kullanım alanları

Demir sülfatı kurutularak kurutulmuş sülfat heptahidrat ve demir sülfat monohidrat üreten başlıca Avrupalı üreticilerin listesi Tablo 7.23.'te verilmiştir.

Ülke	Tesis Sayısı	Yıllık tonluk kapasite
Almanya	1	45000
Birleşik Krallık	1	14000
Finlandiya	1	98000
Norveç	1	18000
Çek Cumhuriyeti	1	8000*
Polonya	1	6000
Toplam	6	181000*

*Demir oksitten ara ürün olarak monohidrat elde edilmesi hariç

Tablo 7.23: Avrupa'daki başlıca demir sülfat heptahidrat/demir sülfat monohidrat üreticileri [59, CEFIC-TDMA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]

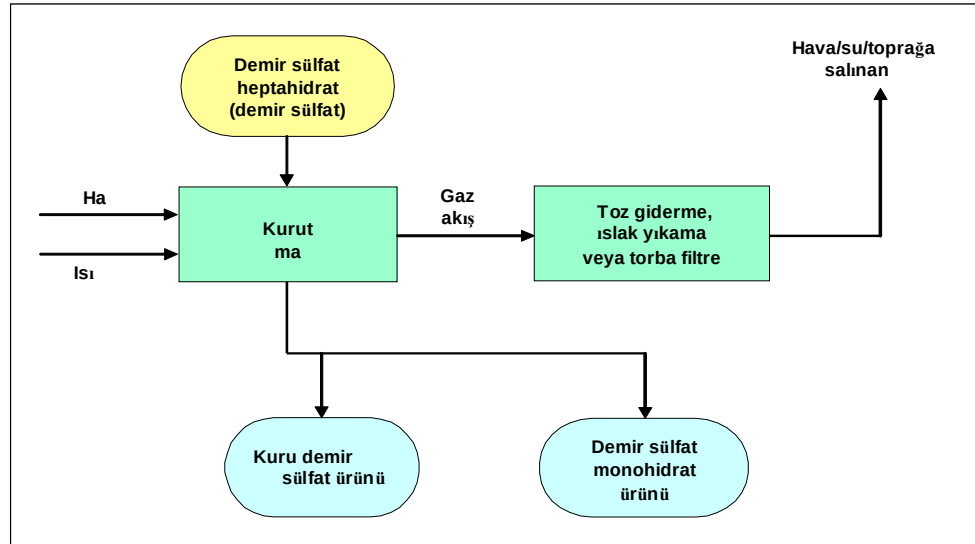
Asya'dan başlayıp Çin ve Malezya'ya kadar üretim alanında pazarda bir rekabet söz konusudur. Ancak bahçecilik gibi bazı pazarlar fazlaca sezonluktur.

7.5.3.2 Proses açıklaması

Kurutulmuş demir sülfat ve demir sülfat monohidrat, 'nemli kristal' yapıdaki heptahidrat ürününe doğrudan ısı uygulanarak üretilir. Üretilen ürünü ısı/kurutma derecesi belirler.



Genel olarak, bu, gazlı döner fırın veya akışkan yataklı kurutucu kullanılarak, kurutma ise heptahidrat ile sıcak gazların temasıyla sağlanmaktadır. Serbest nemi uzaklaştırmak ve monohidrat vermek için sırasıyla yak. 40 °C ve 100 – 300 °C gaz akımı sıcaklıkları kullanılır. Toz emisyonları, ıslak fırçalama sistemleri veya torba filtrelerle en az seviyeye indirilmektedir. Demir sülfat kurutulmuş sülfat heptahidrat ve demir sülfat monohidrat üretim prosesi akış şeması Şekil 7.7.'de verilmiştir.



Şekil 7.7: Proses akış şeması – demir sülfatın kurutulmasından kurutulmuş $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ elde edilmesi (demir sülfat)

[59, CEFIC-TDMA, 2004]

7.5.3.3 Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri

Demir sülfat kurutulmuş sülfat heptahidrat ve demir sülfat monohidrat üretimine ilişkin tipik değerler Tablo 7.24.'te verilmiştir.

Enerji ve su tüketimi		
Enerji tüketimi GJ/t ürün	0,003 – 0,8 (kurutulmuş demir sülfat) 3,0 – 5,0 (monohidrat)	
Su tüketimi m ³ /t ürün	0.9 – 2 (kurutulmuş demir sülfat/monohidrat, ıslak yıkama)	
Havaya salınan emisyonlar		
Kimyasal	Emisyon kg/t ürün	Emisyon konsantrasyonu
SO _x	0,06 (doğal gaz kullanılarak kurutulmuş demir sülfat)	<10mg/Nm ³
NO _x	0,002 (kurutulmuş demir sülfat)	Veri yok
SO _x	0,008 – 0,8 (doğal gaz yakıtı kullanılarak monohidrat)	<1,0 –<150 mg/Nm ³
NO _x	0,8 (monohidrat)	<150 mg/Nm ³
Toz (FeSO ₄ ·H ₂ O)	0,004 – 0,08 (monohidrat ve kurutulmuş demir sülfat) – torba filtre (*). 0,4 (monohidrat) – ıslak yıkama	<30 – <50 mg/m ³ (*)
Suya emisyon		
Kimyasal	Emisyon g/t ürün	Yorumlar
Fe tuzları	0,75 (Fe olarak)	Islak fırçalama yöntemiyle
Toprağa atılan atık		
Kimyasal	Atık kg/t ürün	Yorumlar
FeSO ₄ ·H ₂ O	8 – 25	
(*) TDMA'dan alınan bilgilere göre, torba filtreler bu tozun fiziksel yapısı nedeniyle her zaman kullanılamayabilir		

(*) TDMA'dan alınan bilgilere göre, torba filtreler bu tozun fiziksel yapısı nedeniyle her zaman kullanılamayabilir

Tablo 7.24: Tüketim ve emisyon değerleri – kurutulmuş FeSO₄ · 7H₂O ve FeSO₄ · H₂O

[59, CEFIC-TDMA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]

7.5.3.4 Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler

Giriş: Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler – bkz. Bölüm 7.1.4

7.5.3.4.1 Demir sülfatı kurutmak için kullanılan havadaki tozların uzaklaştırılmasında torba filtrelerin kullanılması

Tanım

Bu proste kullanılan kurutucu tipi çevre üzerindeki etkisi bakımından kritik olarak değerlendirilmemiştir. Gaz temizliğinde torba filtrelerin kullanılması sayesinde prosteeki tozların büyük bir kısmı geri dönüştürülebilmektedir. Ancak bazı durumlarda ıslak fırçalama yöntemi kullanılır.

Elde edilen çevresel faydalar

Demir sülfatın kurutulmasında kullanılan havadaki tozun uzaklaştırılmasıyla demir sülfat heptahidrat ve demir sülfat monohidrat üretiminin çevre üzerindeki etkisi hafifletilmiş olacaktır.

Çapraz ortam etkileri

Islak toz uzaklaştırma sisteminin kullanıldığı durumlarda yıkama sularıyla ilgilenilmesi gerekliliği.

İşletim verileri

Tablo 7.24.'te verildiği gibi.

Uygulanabilirlik

Demir sülfat heptahidrat ve demir sülfat monohidrat üretimi için demir sülfatın kurutulmasında kullanılan tesislerde kullanılabilen bir teknik (Yukarıdaki Şekil 7.7 'ye bakın).

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç Çevrenin korunması.

Örnek tesisler

Finlandiya Pori'deki demir sülfat tesisi ile kombine demir sülfat heptahidrat ve demir sülfat monohidrat üniteleri (bunların tamamı bu tesiste sülfat proses yöntemine dayalı TiO_2 tesisine bağlıdır).

Referans literatür

[59, CEFIC-TDMA, 2004].

7.5.3.5 Demir sülfat heptahidrat ve monohidrat üretimi için Mevcut En İyi Teknikler

Mevcut En İyi Teknikleri (MET) Bölümü ve içeriğinin anlaşılması için genel bilgiler Bölüm 7.1.5.'te yer almaktadır.

Demir sülfat heptahidrat ve monohidrat üretimi için MET:

Demir sülfat kurutucusundan çıkan gazın temizlenmesinde torba filtre kullanılarak toz emisyonları bir ton kurutulmuş demir sülfat heptahidrat ve bir ton demir sülfat monohidrat başına 0,004 – 0,08 kg azaltılır (bkz. Bölüm 7.5.3.4.1).

7.5.4 Ferrik sülfat

7.5.4.1 Gerekli bilgiler

Ürün Adı: Ferrik sülfat CAS Numarası. 10028-22-5.

Ferrik sülfat yaygın olarak %40- 50'lik asidik çözelti olarak üretilir ancak başka işlemlerden de geçirilerek toz veya granül haline getirilmiş katı ürün olarak da üretilebilmektedir [59, CEFIC-TDMA, 2004]. Ferrik sülfatın başlıca kullanım alanları Tablo 7.25.'te gösterilmiştir.

Kullanım	Uygulama
Su arıtma	Su arıtma sistemlerinde koagülan olarak
Kimyasal	Çeşitli

Tablo 7.25: Ferrik sülfatın başlıca kullanım alanları

Ferrik sülfat, en yaygın olarak demir sülfat heptahidrat oksitlenmesiyle üretilen bir katma değerli üründür. Ferrik oksitin sülfürik asitle reaksiyonundan da elde edilebilir [59, CEFIC-TDMA, 2004].

Sıvı ürünlerin taşıma maliyeti yüksek olduğu ve katı ürün sadece Avrupa'da üretildiği için şu anda AB dışında ciddi bir rekabet bulunmamaktadır.

Hem katı hem de sıvı formda ferrik sülfat üreten başlıca Avrupalı üreticilerin listesi Tablo 7.26.'da verilmiştir.

Ülke	Tesis sayısı	Yıllık tonluk kapasite (çözelti)
Birleşik Krallık	1	125000
İspanya	1	60000
Finlandiya	1	27000
Çek Cumhuriyeti	1	120000
Toplam (çözelti)	4	332000
Ülke	Tesis sayısı	Yıllık tonluk kapasite (katı)
İspanya	1	20000
Finlandiya	1	30000
Toplam (katı)	2	50000

Tablo 7.26: Avrupa'daki başlıca ferrik sülfat üreticileri
[59, CEFIC-TDMA, 2004]

7.5.4.2 Proses açıklaması

Demir sülfat heptahidrattan (demir sülfat) ferrik sülfat üretmek için iki ana proses yöntemi bulunmaktadır [59, CEFIC-TDMA, 2004].

7.5.4.2.1 Demir sülfatın nitrik ve sülfürik asitlerle reaksiyonu

Ferrik sülfat, aşağıdaki denkleme göre nitrik ve sülfürik asit karışımı ile demir sülfatın reaksiyonu sonucunda oluşur:



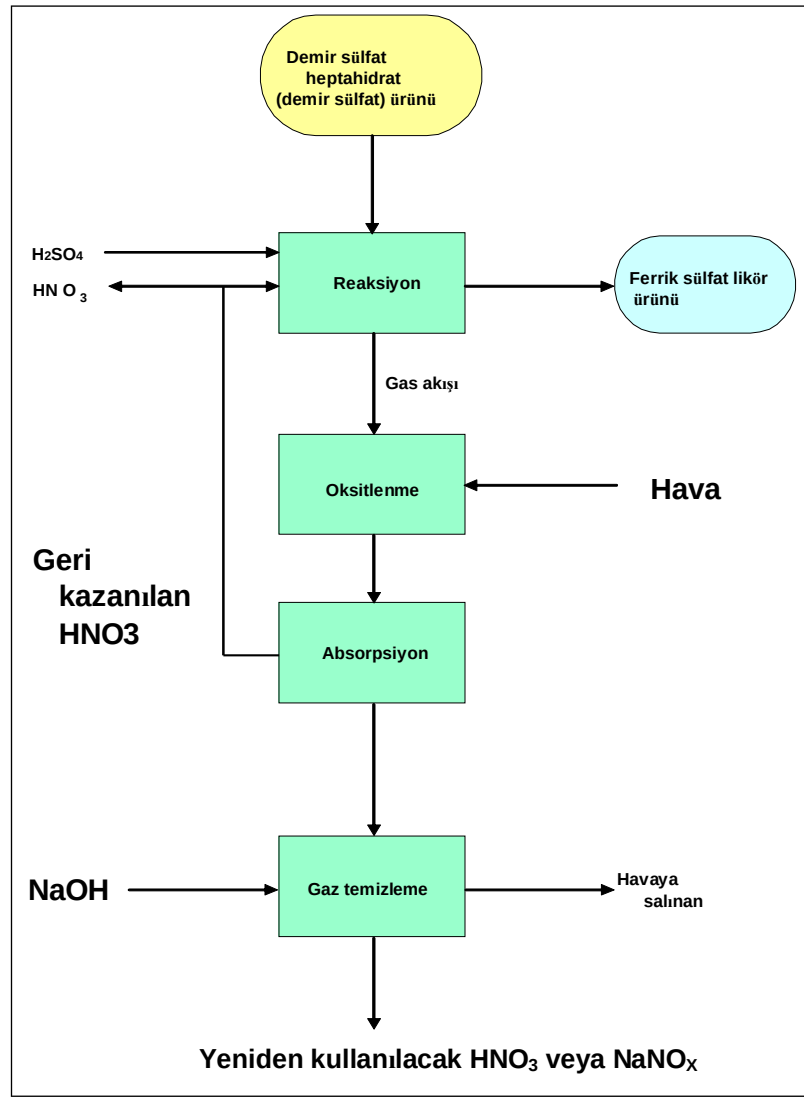
Serbest kalan NO gazı oksitlenerek NO₂ haline dönüşür ve su içine absorbe edilerek nitrik asit formunu alır, bu şekilde proseste yeniden kullanılabilir. Genel dönüşüm aşağıdaki gibi gösterilebilir ancak gerçekte belirtilenden daha karmaşıktır.

- Oksitleme: $2 \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2$
- Absorpsiyon: $2 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$
 $\text{HNO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$

Oksitlenme, atmosferik oksijen kullanılarak elde edilebilir veya havayı oksijenle zenginleştirerek daha da hızlandırılabilir. Absorpsiyon sistemi tarafından yakalanamayan artık azot oksitler NaOH veya H₂O₂ çözeltileri bazlı gaz temizleme sistemleri kullanılarak yıkanabilir.

- NaOH ile yıkama: $\text{NO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_3$
 $\text{N}_2\text{O}_3 + 2 \text{NaOH} \rightarrow 2 \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 $2 \text{NO}_2 + 2 \text{NaOH} \rightarrow \text{NaNO}_2 + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- H₂O₂ ile yıkama: $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

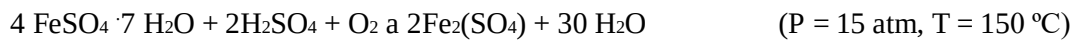
Şekil 7.8 'de gösterildiği gibi, ferrik sülfat, nitrik asit ile sülfürik asit karışımı ile demir sülfatın reaksiyonu sonucunda oluşmaktadır.



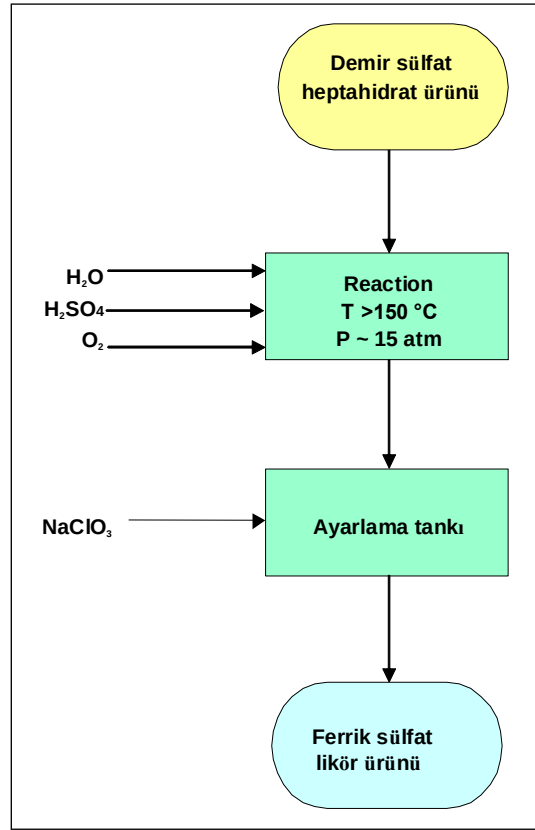
Şekil 7.8: Demir sülfatın nitrik ve sülfürik asitlerle reaksiyonu sonucunda oluşan ferrik sülfat [59, CEFIC-TDMA, 2004]

7.5.4.2.2 Demir sülfatın oksijen ve sülfürik asit ile doğrudan oksitlenmesi

Ferrik sülfat, yüksek sıcaklık ve basınçta demir sülfatın oksijen ve sülfürik asit ile doğrudan oksitlenmesi sonucunda oluşur.



Şekil 7.9'da gösterildiği gibi, ferrik sülfat, yüksek sıcaklık ve basınçta demir sülfatın oksijen ve sülfürik asit ile doğrudan oksitlenmesi sonucunda oluşur.

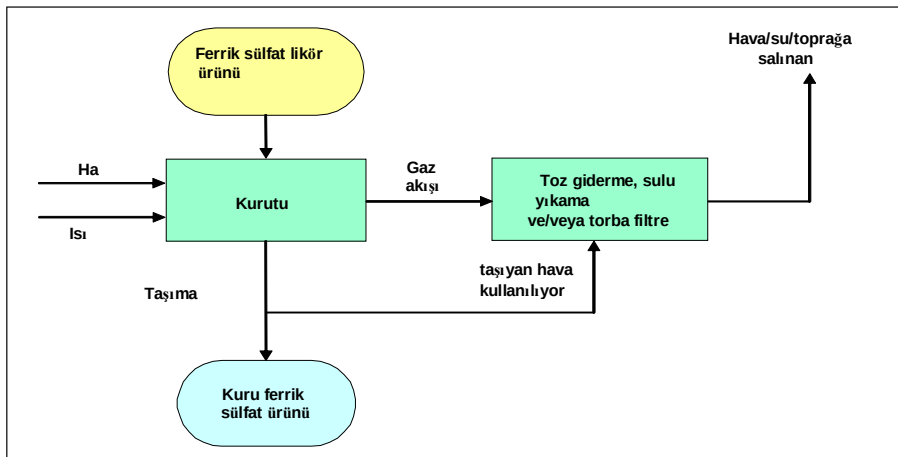


Şekil 7.9: Demir sülfatın doğrudan oksitlenmesi elde edilen ferrik sülfat [59, CEFIC-TDMA, 2004]

İlk adım, demir sülfatın suda çözündürülmesidir. Oluşan çamur karıştırılıp ısıtılır. Sonraki adımda, çamur basınçlı reaktöre pompalanır, daha sonra bir katalizörün varlığında içine sülfürik asit ilave edilir ve oksijen gazı tarafından oksitlenir. Oksitlenme sonrasında ferrik sülfat bir ayarlama tankına pompalanarak içine sodyum klorat ilave edilerek tam oksitlenme gerçekleşmesi sağlanır.

Yukarıda detayları verilen reaksiyonlar tipik olarak %40'lık $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ çözeltisi verir. Her iki reaksiyondan elde edilen ürün kurutularak 5- 9 H_2O aralığında bağlı kristalizasyon suyu içeren katı ferrik sülfat ürünü elde edilebilir. Toz/ürün emisyonları sulu yıkayıcılar ve köpük filtreler kullanılarak en aza indirilmektedir.

Şekil 7.10 'da kurutulmuş ferrik sülfat üretimi gösterilmektedir.



Şekil 7.10: Kurutulmuş ferrik sülfat üretimi [59, CEFIC-TDMA, 2004]

7.5.4.3 Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri

7.5.4.3.1 Nitrik ve sülfürik asit üretimi tipik değerleri

Enerji ve su tüketimi		
Enerji tüketimi GJ/t ürün	0,3	
Su tüketimi m ³ /t ürün	0,15	
Havaya salınan emisyonlar		
Kimyasal	Emisyon kg/t ürün	Emisyon konsantrasyonu
NO _x	0,04	600mg/Nm ³ ortalama ^(*)
Suya salınan emisyonlar		
Kimyasal	Emisyon kg/t ürün	
Yok	Uygulanmaz	
Toprağa atılan atık		
Kimyasal	Atık kg/t ürün	Yorumlar
Yok	Uygulanmaz	
(*) TDMA'dan alınan bilgiye göre – başlangıçtaki sorunlara bağlı yüksek NO _x değeri.		

(*) TDMA'dan alınan bilgiye göre – başlangıçtaki sorunlara bağlı yüksek NO_x değeri.

Tablo 7.27: Nitrik asit ve sülfürik asit üretimi tipik değerleri [59, CEFIC-TDMA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]

7.5.4.3.2 Basınçlı oksitlenme yöntemiyle üretime ait tipik değerler

Enerji ve su tüketimi		
Enerji tüketimi GJ/t ürün	0,9	
Su tüketimi m ³ /t ürün	0,1 – 0,3	
Havaya salınan emisyonlar		
Kimyasal	Emisyon kg/t ürün	Emisyon konsantrasyonu
Yok	Yok	Uygulanmaz
Suya salınan emisyonlar		
Kimyasal	Emisyon kg/t ürün	
Fe	0,2 – 0,8	0,32 kg/m ³ *
SO ₄	0,2 -2,0	0,8 kg/m ³ *
Toprağa atılan atık		
Kimyasal	Atık kg/t ürün	Yorumlar
Çözünmeyen kalıntı	0,8'e kadar	Bu proses yığılmış demir sülfatı geri kazanmak için kullanılır. Kontaminasyonun giderilmesine bağlı atık oluşur
*Bunlar alçıtaşı tesisine tahliye edilen su akışına salınır. Gerçek emisyonlar şu şekildedir: Fe: 0,0001 kg/t ürün (0,001 kg/m ³); sülfatlar: 0,35 kg/t ürün (2,3 kg/m ³)		

*Bunlar alçıtaşı tesisine tahliye edilen su akışına salınır. Gerçek emisyonlar şu şekildedir:
Fe: 0,0001 kg/t ürün (0,001 kg/m³); sülfatlar: 0,35 kg/t ürün (2,3 kg/m³)

Tablo 7.28: Basınçlı oksitlenme yöntemiyle ferrik sülfat üretimi tipik değerleri [59, CEFIC-TDMA, 2004]

7.5.4.3.3 Ferrik sülfat çözeltisinin katı ferrik sülfat ürününe dönüştürülmesi

Enerji ve su tüketimi		
Enerji tüketimi GJ/t ürün	0,5	
Su tüketimi m ³ /t ürün	0,06	
Havaya salınan emisyonlar		
Kimyasal	Emisyon kg/t ürün	Emisyon konsantrasyonu
NO _x	0,07 – 0,26	18 mg/Nm ³
SO _x	0,02	1,5 mg/Nm ³
Toz, Fe ₂ (SO ₄) ₃	0,03 – 0,5	35 mg/Nm ³
Suya salınan emisyonlar		
Kimyasal	Emisyon kg/t ürün	
Yok	Uygulanmaz	
Toprağa atılan atık		
Kimyasal	Atık kg/t ürün	Yorumlar
Yok	Uygulanmaz	

Tablo 7.29: Ferrik sülfat çözeltisinin katı Fe₂(SO₄)₃ ürününe dönüştürülmesi tipik değerleri [59, CEFIC-TDMA, 2004]

7.5.4.4 Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler

Giriş: Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler – bkz. Bölüm 7.1.4

Ferrik sülfat, titanyum dioksit üretiminde birlikte oluşan ürünler olan demir tuzları ailesine aittir. Ferrik sülfat, sülfat proses yöntemiyle TiO₂ üretiminde oluşan ana ürünlerden biri olan demir sülfat heptahidrat 'demir sülfat' türevidir. Titanyum dioksit endüstrisinde benimsenen ortak strateji, demir sülfatı tamamen pazarlanabilen demir kimyasallarına dönüştürerek katı atık sahasına gömme ihtiyacını ortadan kaldırmaktır. Demir sülfattan türetilen nihai, pazarlanabilir ürün ailesinde ne kadar fazla çeşit olursa demir sülfattan faydalanma derecesi de o kadar yüksek olur ve sülfat prosesi yöntemiyle TiO₂ üretiminin çevre üzerindeki kombine etkisi de o ölçüde azalır. Ferrik sülfat çözeltisi elde edilmesinde kullanılan iki farklı proses yöntemi aşağıdaki Bölüm 7.5.4.4.1 (demir sülfatın asitlerle oksitlenmesi) ve Bölüm 7.5.4.4.2 (demir sülfatın doğrudan oksitlenmesi) adlı bölümlerde anlatılmaktadır. Dolayısıyla, ferrik sülfat çözeltisinin kuru ürüne dönüştürülmesi Bölüm 7.5.4.4.3'te anlatılmaktadır.

Nitrik asit/sülfürik asit oksitleme prosesinden kaynaklanan doğrudan emisyonların basınçlı oksitleme prosesinden kaynaklanan dolaylı emisyonlarla kapsamlı olarak karşılaştırılması gerekmektedir. Nitrik asit oksitlenmesi tipik olarak %98'in üzerinde geri kazanım seviyelerine ulaştığından, reaktif üretimi (O₂ ve HNO₃) ve prosesin kendisi için ihtiyaç duyulan dahil olmak üzere üretimden kaynaklanan genel enerji tüketimi ve bağlantılı emisyonlar değerlendirildiğinde tipik olarak genel NO_x salımı basınçlı oksitleme yöntemine kıyasla daha yüksek olacaktır. Ancak, bu, üretim tesisinin bulunduğu konumla ilişkili tek bir proses üzerinden değerlendirilebilir.

7.5.4.4.1 Asitlerle oksitleme prosesiyle ferrik sülfat üretimi

Tanım

Ferrik sülfat çözeltisi, nitrik ve sülfürik asit karışımı ile demir sülfatın reaksiyonu sonucunda oluşmaktadır. Bu proses Bölüm 7.5.4.2.1. 'de anlatıldığı gibi gerçekleştirilmektedir. Serbest kalan NO gazı oksitlenerek NO₂ haline dönüşür ve su içine absorbe edildiğinde oluşan nitrik asit reaksiyon adımı geri dönüştürülür. Azot oksit kalıntıları NaOH veya H₂O₂ çözeltileriyle yıkanır. Nitrik asit prosesinde H₂O₂ ile yıkama işlemi sonucunda NaOH ile kıyasla deşarj seviyelerinin daha düşük olacağı düşünülmektedir ancak NaOH ile yıkama yapılırken NO oksitlenmesinde O₂ ile birlikte kullanıldığında benzer deşarj seviyelerine ulaşılabilir (bkz. Şekil 7.8). NO/NO₂ oranı NaOH ile yıkama verimi etkilediğinden, oksijen kullanılmasıyla hem daha fazla miktarda NO HNO₃'e dönüştürülerek NaOH üzerindeki yük azaltılır hem de yıkama için daha iyi bir NO/NO₂ oranı elde edilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Demir sülfattan satış amaçlı ferrik sülfat çözeltisi üretilmesi sonucunda demir sülfattan daha yüksek düzeyde faydalanılır ve TiO_2 üretiminin çevre üzerindeki etkisi azaltılmış olur.

Çapraz ortam etkileri

Proses gazının nihai yıkaması sonrasında havaya salınan NO_x emisyonları. Bir ton ürün başına tahmini 0,04 kg NO_x emisyonu, atmosfere ortalama 600 mg/ Nm^3 eşdeğerinde gaz salınacağı anlamına gelmektedir.

İşletim verileri

Ayrıntılı veri gönderilmedi. Tablo 7.27'e bakın.

Uygulanabilirlik

Nitrik ve sülfürik asit karışımıyla oksitleme prosesine dayalı ferrik sülfat tesislerinde kullanılan teknik.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç

Titanyum oksit üretiminden elde edilen beraber ürün demir sülfattan tamamen faydalanılmasıyla üretim prosesinin çevre üzerindeki etkisi de azaltılmış olur. Ferrik sülfat, bu gruptaki katma değeri olan ürünlerden biridir.

Örnek tesisler

Ayrıntılı bilgi gönderilmedi. Tablo 7.26'e bakın.

Referans literatür

[59, CEFIC-TDMA, 2004], [20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Almanya, 2001].

7.5.4.4.2 Doğrudan oksitleme prosesiyle demir sülfattan ferrik sülfat üretimi

Tanım

Bu proseste, demir sülfat çamuru basınçlı reaktöre pompalanır, daha sonra bir katalizörün varlığında içine sülfürik asit ilave edilir ve oksijen gazı tarafından oksitlenir. Oksitleme sonrasında elde edilen ferrik sülfat bir ayarlama tankına pompalanarak içine sodyum klorat ilave edilerek tam oksitlenme gerçekleşmesi sağlanır.

Elde edilen çevresel faydalar

Demir sülfattan satış amaçlı ferrik sülfat çözeltisi üretilmesi sonucunda demir sülfattan daha yüksek düzeyde faydalanılır ve TiO_2 üretiminin çevre üzerindeki etkisi azaltılmış olur.

Çapraz ortam etkileri

Ayrıntılı veri gönderilmemiştir ancak sülfatların suya salındığı bildirilmiştir (bkz. Tablo 7.28). Ayrıca, oksijen üretimine bağlı havaya dolaylı emisyonlar da söz konusudur.

İşletim verileri

Ayrıntılı veri gönderilmedi. Tablo 7.28'e bakın.

Uygulanabilirlik

Oksijenle doğrudan oksitlenme prosesine dayalı ferrik sülfat tesislerinde kullanılan teknik.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç

Titanyum oksit üretiminden elde edilen beraber ürün demir sülfattan tamamen faydalanılmasıyla üretim prosesinin çevre üzerindeki etkisi de azaltılmış olur. Ferrik sülfat, bu gruptaki katma değeri olan ürünlerden biridir.

Örnek tesisler

Ayrıntılı bilgi gönderilmedi. Bkz. Tablo 7.26.

Referans literatür

[59, CEFIC-TDMA, 2004], [20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Almanya, 2001].

7.5.4.4.3 Kurutulmuş ferrik sülfat üretimi

Tanım

Ferrik sülfat üretimi pazar talebine göre belirlenmektedir. Taşıma maliyeti nispeten yüksek olduğundan sıvı ferrik sülfat tedariki normalde üretildiği ülke sınırları içinde gerçekleşmektedir. Daha uzak pazarlara kurutulmuş ürün şeklinde tedarik edilmektedir. Ferrik sülfat çözeltisi genellikle bir püskürtmeli kurutucu ile kuru ürüne dönüştürülür. Enerji tüketimi, nihai ürünlerdeki kristalizasyon suyu seviyesini yansıtır, bu da üreticiden üreticiye farklılık gösterir ve ayırışma ve kullanım kolaylığı bakımından farklı özellikler sağlar. Gaz temizleme işlemi genel olarak ıslak venturi yıkayıcı ve torba filtreden oluşur.

Elde edilen çevresel faydalar

Demir sülfattan satış amaçlı katı ferrik sülfat üretilmesi (demir sülfattan ferrik sülfat çözeltisi elde edilmesi) sonucunda demir sülfattan daha yüksek düzeyde faydalanılır ve TiO_2 üretiminin çevre üzerindeki etkisi azaltılmış olur.

Çapraz ortam etkileri

%40 konsantrasyona sahip $Fe_2(SO_4)_3$ çözeltisinden kuru ferrik sülfat ürünü elde edilirken yanıcı madde kullanılır ve bunun sonucunda atmosfere NO_x , SO_x ve (muhtemel olarak) toz salınır.

İşletim verileri

Ayrıntılı veri gönderilmedi. Tablo 7.29'e bakın.

Uygulanabilirlik

Katı ferrik sülfat üreten tesislerde kullanılan teknik.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç

Titanyum oksit üretiminden elde edilen beraber ürün demir sülfattan tamamen faydalanılmasıyla üretim prosesinin çevre üzerindeki etkisi de azaltılmış olur. Ferrik sülfat, bu gruptaki katma değeri olan ürünlerden biridir.

Örnek tesisler

Finlandiya Pori'deki ferrik sülfat tesisi.

İspanya Huelva'daki ferrik sülfat tesisi.

Referans literatür

[59, CEFIC-TDMA, 2004], [20, CEFIC-TDMA, 2004].

7.5.4.5 Sıvı ve katı ferrik sülfat $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ üretimi için Mevcut En İyi Teknikler

Mevcut En İyi Teknikleri (MET) Bölümü ve içeriğinin anlaşılması için genel bilgiler Bölüm 7.1.5.'te yer almaktadır.

Sıvı ve katı ferrik sülfat üretimi için MET:

1. Belirli yerel koşullarda demir sülfattan yüksek derecede faydalanabilmek için (ferrik sülfat pazar talebi, yığılmış demir sülfatın geri kazanılması ihtiyacı, tesis yapılanması, enerji arz-talep dengesi ve diğer), demir sülfatın nitrik asit ve sülfürik asit karışımıyla reaksiyonu veya demir sülfatın oksijen ve sülfürik asit ile doğrudan oksitlenme ile ferrik sülfat likörü üretimi prosesi uygulanır (bkz. Bölüm 7.5.4.4.1 ve 7.5.4.4.2).
2. Sulu venturi fırçalama yöntemi ve torba filtreler kullanılarak 40 % $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ çözeltisinin püskürtmeli kurutucusuyla kurutulması sonucunda çıkan toz emisyonları her bir ton katı ferrik sülfat ürünü başına 0,03- 0,5 kg azaltılır (bkz. Bölüm 7.5.4.3.3 ve 7.5.4.4.3).

7.5.5 Demir klorosülfat

7.5.5.1 Gerekli bilgiler

Ürün Adı: Demir klorosülfat
CAS Numarası: 12410-14-9

Demir klorosülfatın (ferrik klorür sülfat) ana uygulama alanı başta içme suyu ve endüstriyel su hazırlanması olmak üzere su arıtma sektörüdür. Fosfat çöktürme ve atık sudan sülfatların uzaklaştırılması işlemlerinde flokülen olarak kullanılması uygundur. Çamur şartlandırma işleminde kullanılması da uygundur ancak atık su arıtmasının bu adımıda genellikle ferrik klorür çözeltisi veya demir sülfat çözeltisi gibi daha ucuz katkı maddeleri kullanılır [59, CEFIC-TDMA, 2004].

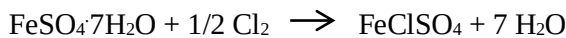
Avrupa'daki başlıca demir klorosülfat üreticilerinin listesi Tablo 7.30.'da verilmiştir.

Ülke	Tesis Sayısı	Yıllık tonluk kapasite
Almanya	1	110000
Fransa	1	50000
Toplam	2	160000

Tablo 7.30: Avrupa'daki başlıca demir klorosülfat üreticileri [59, CEFIC-TDMA, 2004]

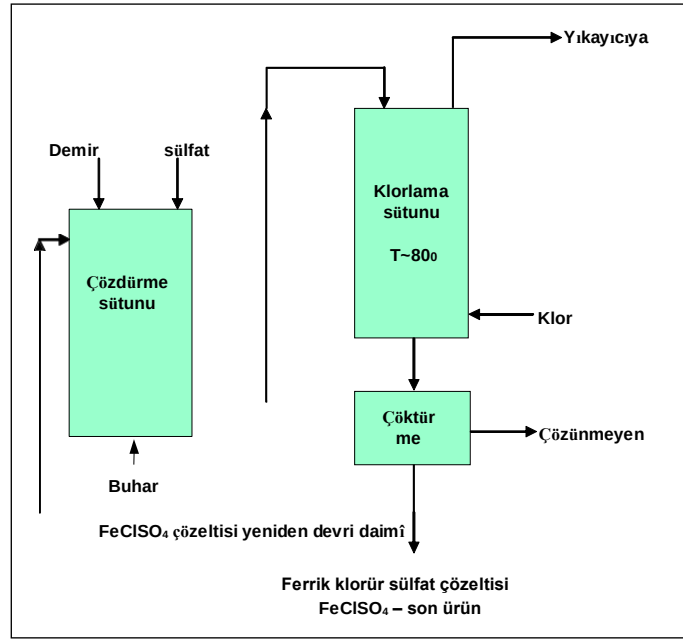
7.5.5.2 Proses açıklaması

İlk olarak demir sülfat sıcak su (enerji girişi) içinde çözündürülür. Çözelti karşı akımlı yeniden sirkülasyon yöntemiyle baloncuk sütunlarında Cl_2 ile klorlanır. Reaksiyona girmeyen (absorbe olmayan) Cl_2 ayrı bir yıkayıcı içindeki demir sülfat çözeltisiyle yıkanır. Yıkayıcı likörü periyodik olarak deşarj edilerek bir klorlama sütununa giden taze demir sülfat çözeltisiyle karıştırılır. Klorlanmış ferrik sülfat çözeltisi daha sonra sütundan bir çöktürme tankına deşarj edilerek çözünmeyen katılar ayrılır. Temiz çözelti daha başka işleme tabi tutulmadan pazarlanır.



Bu ekzotermik bir reaksiyondur ve sıcaklık 50°C'den 80°C'ye yükselir.

Demir klorosülfat üretiminin akış şeması Şekil 7.11.'de verilmiştir.



Şekil 7.11: Proses akış şeması – ferrik klorür sülfat üretimi [59, CEFIC-TDMA, 2004]

7.5.5.3 Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri

Demir klorosülfat üretimindeki tipik tüketim ve emisyon değerleri Tablo 7.31.'de verilmiştir.

Enerji ve su tüketimi		
Enerji tüketimi GJ/t ürün	0,15 – 1,17	
Su tüketimi m³/t ürün	320	
Havaya salınan emisyonlar		
Kimyasal	Emisyon kg/t ürün	Emisyon konsantrasyonu
Cl		<0,2 ppm
Suya salınan emisyonlar		
Kimyasal	Emisyon kg/t ürün	
Yok	Uygulanmaz	
Toprağa atılan atık		
Kimyasal	Atık kg/t ürün	Yorumlar
Yok	Uygulanmaz	

Tablo 7.31: Tipik tüketim ve emisyon değerleri – demir klorosülfat üretimi [59, CEFIC-INCOPA, 2004]

7.5.5.4 Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler

Giriş: Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler – bkz. Bölüm 7.1.4

7.5.5.4.1 Klorlama yöntemiyle demir sülfattan demir klorosülfat üretimi

Tanım

Demir klorosülfat, titanyum dioksit üretiminde birlikte oluşan ürünler olan demir tuzları ailesine aittir. Demir klorosülfat, sülfat proses yöntemiyle TiO₂ üretiminde oluşan ana ürünlerden biri olan 'demir sülfat' türüdür. Demir sülfattan türetilen nihai, pazarlanabilir ürün ailesinde ne kadar fazla çeşit olursa demir sülfattan faydalanma derecesi de o kadar yüksek olur ve sülfat prosesi yöntemiyle TiO₂ üretiminin çevre üzerindeki kombine etkisi de o ölçüde azalır.

Sıcak demir sülfat çözeltisi gaz formundaki klorla klorlanır. Reaksiyona girmeyen Cl_2 , demir sülfat çözeltisiyle yıkanır, daha sonra geri dönüştürülerek prosese verilir. Klorlanmış ferrik sülfat (demir klorosülfat) çözeltisi başka işleme tabi tutulmadan pazarlanır.

Elde edilen çevresel faydalar

Demir sülfattan satış amaçlı demir klorosülfat çözeltisi üretilmesi sonucunda demir sülfattan daha yüksek düzeyde faydalanılır ve TiO_2 üretiminin çevre üzerindeki etkisi azaltılmış olur.

Çapraz ortam etkileri

Herhangi bir bilgi gönderilmedi.

İşletim verileri

Bilgi gönderilmedi. Tablo 7.31'e bakın.

Uygulanabilirlik

Klorla klorlama prosesine dayalı demir klorosülfat tesislerinde kullanılan teknik.

Ekonomi

Bilgi gönderilmedi.

Uygulama için itici güç

Titanyum oksit üretiminden elde edilen beraber ürün demir sülfattan tamamen faydalanılmasıyla üretim prosesinin çevre üzerindeki etkisi de azaltılmış olur. Ferrik sülfat, bu gruptaki katma değeri olan ürünlerden biridir.

Örnek tesisler

Ayrıntılı bilgi gönderilmedi. Tablo 7.30'e bakın.

Referans literatür

[59, CEFIC-TDMA, 2004], [20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Almanya, 2001].

7.5.5.5 Demir klorosülfat (FeClSO_4) üretimi için Mevcut En İyi Teknikler

Mevcut En İyi Teknikleri (MET) Bölümü ve içeriğinin anlaşılması için genel bilgiler Bölüm 7.1.5.'te yer almaktadır.

Demir klorosülfat üretimi için MET:

Klorlayıcıdan çıkan gaz ferrik sülfatla yıkanarak yıkayıcıdan çıkan atık gazdan kaynaklanan hava klor emisyonları 0,2 ppm Cl_2 seviyesinin altına indirilir (bkz. Bölüm 7.5.5.3 ve 7.5.5.4.1).

7.5.6 Demir oksit pigmenti

7.5.6.1 Gerekli bilgiler

Ürün Adı: Demir oksit pigmenti
CAS Numarası: 1309-37-1

Demir oksitten demir oksit pigmenti üretimi çevre bakımından bazı avantajlar sağlamaktadır [59, CEFIC-TDMA, 2004], bunlar:

- Fazla demir sülfatı kullanır
- Oluşan sülfürik asit yeniden kullanılır
- Pazar ihtiyaçlarını karşılar.

Demir oksit pigmentinin başlıca kullanım alanları Tablo 7.32.'de gösterilmiştir.

Kullanım	Uygulama
Pigment	Sarı, kırmızı ve siyah tonlara ihtiyaç olan durumlarda çok çeşitli dekoratif bitirmelerde kullanılır

Tablo 7.32: Demir oksit pigmentinin başlıca kullanım alanları

Avrupa'daki başlıca üretici Tablo 7.33.'te gösterilmiştir.

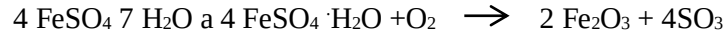
Ülke	Tesis Sayısı	Yıllık tonluk kapasite
Çek Cumhuriyeti	1	12000

Tablo 7.33: Avrupa'daki ana demir oksit pigmenti üreticisi

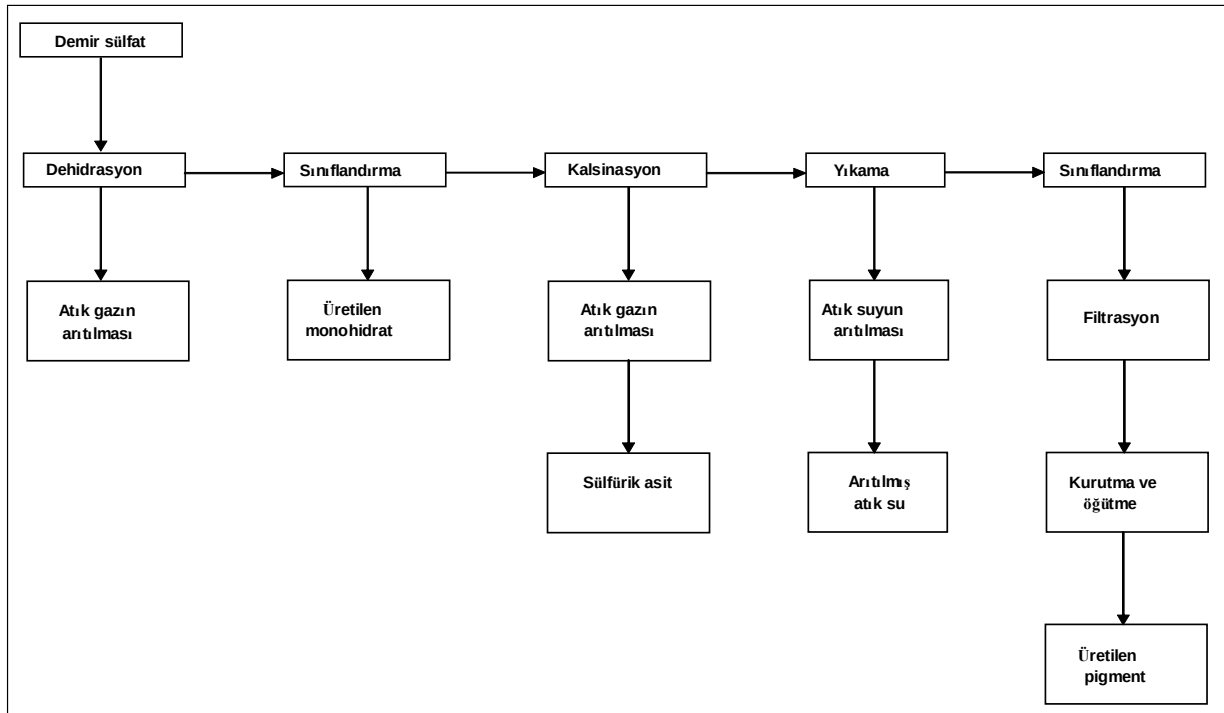
Demir oksit pigmentlerinin üretimi hakkında bilgi edinmek için SIC MET-Ref'e bakın.

7.5.6.2 Proses açıklaması

Bu teknoloji, demir sülfatın pişirilmesine dayanmaktadır [59, CEFIC-TDMA, 2004]. İlk adım demir sülfatın dehidrasyon fırınında dehidrasyona uğratarak demir sülfat monohidrat elde edilmesidir. Üretilen monohidrat granülleri sınıflandırılır. Sonraki adımda, monohidratın kaba kısmı kalsine edilir ve ince kısmı ise satılır. Monohidratın kalsinasyonundan çıkan atık gaz (SO_3) sülfürik asit tesisinde işlenir. Üretilen sülfürik asit titanyum dioksit üretiminde kullanılır. Kalsine olmuş ürün suda asılı kalır. Çözünen tuzlar (ferrik ve demir sülfatlar) yıkanır. Atık suyun tamamı nötralizasyon tesisinde arıtılır (tüm Precheza, yani titanyum dioksit ve sülfürik asit tesislerinde ortak bir uygulamadır). Yıkanmış çamur sınıflandırılır ve pigment dışı partiküller (atık oksitler) uzaklaştırılır. Bu atık oksitler atık gömme sahasına bertaraf edilir. Sınıflandırılmış çamurun suyu alınır ve kurutucuda kurutulur. Kurutulmuş pigment öğütülür, homojen hale getirilir ve 25 kg'lık kağıt torba veya 1000 kg'lık çuvallar içinde paketlenir.



Demir oksit pigmenti üretiminin akış şeması Şekil 7.12'de verilmiştir.



Şekil 7.12: Demir oksit pigmenti üretimi akış şeması [59, CEFIC-TDMA, 2004]

7.5.6.3 Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri

Demir oksit pigmenti tesis genelindeki enerji ve su tüketimi Tablo 7.34.'te gösterilmiştir.

Enerji ve su tüketimi	
Enerji tüketimi GJ/t ürün	28
Su tüketimi m ³ /t ürün	27

Tablo 7.34: Demir oksit pigmenti tesis genelindeki enerji ve su tüketimi

Demir sülfat dehidrasyonu tipik emisyon değerleri Tablo 7.35.'te gösterilmektedir.

Havaya salınan emisyonlar		
Kimyasal	Emisyon kg/t ürün	Emisyon konsantrasyonu
SO _x	2,6	<150 mg/Nm ³
NO _x	2,6	<150 mg/Nm ³
Toz (FeSO ₄ · H ₂ O)	1,3	<90 mg/Nm ³

Tablo 7.35: Demir sülfat dehidrasyonu tipik emisyon değerleri

Kalsinasyon tipik emisyon değerleri Tablo 7.36.'de gösterilmektedir.

Havaya salınan emisyonlar		
Kimyasal	Emisyon kg/t ürün	Emisyon konsantrasyonu
SO _x	32	<1200 mg/Nm ³
NO _x	1,6	<60 mg/Nm ³
Toz (FeSO ₄ + Fe ₂ O ₃)	0	0

Tablo 7.36: Kalsinasyon tipik emisyon değerleri

Kurutma tipik emisyon değerleri Tablo 7.37.'de gösterilmektedir.

Havaya salınan emisyonlar		
Kimyasal	Emisyon kg/t ürün	Emisyon konsantrasyonu
SO _x	0,04	<10 mg/Nm ³
NO _x	0,26	<50 mg/Nm ³
Toz (Fe ₂ O ₃)	0,006	<10 mg/Nm ³
Toprağa atılan atık		
Kimyasal	Atık kg/t ürün	Yorumlar
Yok	55	

Tablo 7.37: Demir oksit pigmenti üretimindeki tüketim ve emisyon değerleri [59, CEFIC-TDMA, 2004]

7.5.6.4 Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler

Giriş: Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler – bkz. Bölüm 7.1.4

7.5.6.4.1 Dehidrasyon ve kalsinasyon yöntemiyle demir sülfattan demir oksit üretimi

Tanım

Demir oksit, titanyum dioksit üretiminde birlikte oluşan ürünler olan demir tuzları ailesine aittir. Demir oksit, sülfat proses yöntemiyle TiO₂ üretiminde oluşan ana ürünlerden biri olan 'demir sülfat' türevidir. Demir sülfattan türetilen nihai, pazarlanabilir ürün ailesinde ne kadar fazla çeşit olursa demir sülfattan faydalanma derecesi de o kadar yüksek olur ve sülfat prosesi yöntemiyle TiO₂ üretiminin çevre üzerindeki kombine etkisi de o ölçüde azalır.

Demir sülfat pişirilerek demir oksit pigmenti üretilmesi pazar talebine göre belirlenir. Bu teknoloji, demir sülfatın pişirilmesine dayanmaktadır. İlk adım demir sülfatın bir fırında dehidrasyona uğratarak demir sülfat monohidrat elde edilmesi ve onun da daha sonra kalsine edilmesidir. Monohidratın kalsinasyonundan çıkan atık gaz (SO_3) sülfürik asit tesisinde işlenir. Elde edilen sülfürik asit, titanyum dioksit üretiminde kullanılır.

Kalsine olmuş ürün suda asılı kalır. Çözünür tuzlar yıkanır. Atık su, nötralizasyon tesisinde arıtılır. Yıkanmış çamur sınıflandırılır ve pigment dışı partiküller uzaklaştırılır ve katı atık sahasına gömülerek bertaraf edilir. Sınıflandırılan çamurun suyu uzaklaştırılır ve kurutulmuş pigment öğütülerek homojen hale getirilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Demir sülfattan satış amaçlı demir oksit pigmenti üretilmesi sonucunda demir sülfattan daha yüksek düzeyde faydalanılır ve TiO_2 üretiminin çevre üzerindeki etkisi azaltılmış olur.

Çapraz ortam etkileri

Üretim tesisinde sülfürik asit üretimi ile entegre edilmemiş demir oksit pigmenti üretiminin gerçekleştiği yerlerde ciddi seviyede SO_x emisyonları gerçekleşebilir. Ayrıca, atık oksitler atık gömme sahasına bertaraf edilir.

İşletim verileri

Yukarıdaki Bölüm 7.5.6.3 'te yer alan verilere bakın.

Uygulanabilirlik

Prensip olarak, sülfürik asit tesisi gibi demir oksitin kalsinasyonundan çıkan O_x yüklü atık gazdan faydalanabilen bir tesise entegre edilmiş demir oksit pigmenti tesisatında kullanılabilir.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç

Demir sülfattan tamamen faydalanılmasıyla üretim prosesinin çevre üzerindeki etkisi de azaltılmış olur. Ferrik sülfat, bu gruptaki katma değeri olan ürünlerden biridir.

Örnek tesisler

Çek Cumhuriyeti, Precheza'daki demir oksit tesisi.

Referans literatür

[59, CEFIC-TDMA, 2004], [20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Almanya, 2001].

7.5.6.4.2 Demir oksit üretiminde oluşan atık gazdan sülfürik asit üretimi

Tanım

Bu proste kullanılan kalsinatör tipi çevre üzerindeki etkisi bakımından öneme sahip değildir. Demir oksit pigmenti üretiminde (kalsinasyon adımı) açığa çıkan atık gazdan sülfürik asit üretilir. Çevreye salınan SO_x gazı emisyonlarının etkisini en aza indirerek uzun dönemde yüksek işletme esnekliği sağlamak için her iki tesisin de kapasitesinin birbirine uyumlu hale getirilmesi gerekir. Ayrıca bkz. Şekil 7.12.

Elde edilen çevresel faydalar

Demir oksit pigmenti tesisi, sülfürik asit tesisi gibi demir oksit kalsinasyonunda açığa çıkan SO_x yüklü atık gazdan faydalanabilen bir tesisle entegre edildiğinde, havaya salınan SO_x emisyonları ciddi ölçüde azaltılabilir.

Çapraz ortam etkileri

Herhangi bir veri gönderilmemiştir ancak atık gazdaki safsızlıkların hem sülfürik asit tesisinde kullanılan vanadyum katalizörünün ömrü hem de üretilen sülfürik asidin kalitesi üzerindeki etkisi analiz edilmelidir.

İşletim verileri

Yukarıdaki Bölüm 7.5.6.3 'te yer alan verilere bakın. Ayrıca bkz. Şekil 7.12.

Uygulanabilirlik

Bu teknik, üretilen sülfürik asidin yeniden kullanılabilmesi şartıyla demir oksit pigmenti ve sülfürik asit entegre üretiminde kullanılabilir.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç

Çevrenin korunması ve demir oksit üretim maliyetinin azaltılması.

Örnek tesisler

Çek Cumhuriyeti, Precheza'daki demir oksit ve sülfürik asit tesisleri.

Referans literatür

[59, CEFIC-TDMA, 2004], [20, CEFIC-TDMA, 2004], [42, UBA-Almanya, 2001].

7.5.6.5 Demir oksit pigmenti (Fe_2O_3) üretimi için Mevcut En İyi Teknikler

Mevcut En İyi Teknikleri (MET) Bölümü ve içeriğinin anlaşılması için genel bilgiler Bölüm 7.1.5.'te yer almaktadır.

Demir oksit pigmenti üretimi için MET:

1. Hammadde demir sülfatın fırında dehidrasyonundan demir oksit pigmentinin kurutulması ve öğütülmesine kadar prodesteki işlem zinciri optimize edilerek proses genel enerji üretiminin her bir ton Fe_2O_3 ürünü başına 28 GJ altında tutulması (bkz. Bölüm 7.5.6.3 ve 7.5.6.4).
2. Demir sülfatın demir sülfat monohidrata dehidrasyonunda kullanılan parametreler kontrol altına alınıp optimize edilerek demir sülfat dehidrasyon fırınından havaya salınan NO_x emisyonlarının üretilen her ton Fe_2O_3 için (yaklaşık 150 mg NO_2/Nm^3 e eşdeğer) 2,6 kg NO_2 değerinin altına düşürülmesi (bkz. Bölüm 7.5.6.3 ve 7.5.6.4).
3. Fe_2O_3 tesisindeki işlemler üretim tesisindeki sülfürik asit tesisiyle entegre edilip her iki tesisin kapasite kullanımı uzun dönem uyumlu hale getirilerek demir sülfat monohidrat kalsinasyonu kaynaklı havaya salınan SO_x emisyonlarının üretilen her bir ton Fe_2O_3 (Yaklaşık 1200 mg SO_2/Nm^3 e eşdeğer) başına 32 kg SO_2 altındaki bir seviyeye indirilmesi (bkz. Bölüm 7.5.6.3 ve 7.5.6.4).
4. Torba filtre gibi kombine toz uzaklaştırma teknikleri kullanılarak Fe_2O_3 üretiminden havaya salınan toz emisyonlarının üretilen her bir ton Fe_2O_3 başına 1,3 kg seviyesine düşürülmesi (bkz. Bölüm 7.5.6.3 ve 7.5.6.4 ve Bölüm 7.5.3.3).

7.6 Kurşun oksit

7.6.1 Genel bilgiler

7.6.1.1 Giriş

Bu bölümde kurşun oksit, daha spesifik olarak belirtmek gerekirse kırmızı kurşun (Pb_3O_4) ve kurşun oksit (PbO) ele alınmaktadır.

Yaygın olarak 'akü oksidi' veya 'gri oksit' olarak bilinen, kısmen oksitlenmiş bir madde olan başka bir kurşun oksit formu daha bulunmaktadır. Yalnızca kurşun asitli akü endüstrisinde kullanılır ve büyük bir çoğunluğu talebe bağlı olarak yerinde üretilir. Bu nedenle, prensip olarak bu bölüm kapsamına dahil değildir.

Şu anda, Avrupa'daki kurşun asitli akü pazarında, otomotiv marş akülerinin yanı sıra endüstriyel traksiyoner ve sabit bataryaların üretiminde yılda yaklaşık 1 milyon ton kurşun tüketilmektedir. 'Akü oksidi' hakkında daha detaylı bilgi edinmek için 26/03/1991 tarihli 91/157/EEC Sayılı Konsey Direktifi ile Avrupa Parlamentosu ve Konseyinin COM (2003) 723 nihai, 21/11/2003 Sayılı Piller ve Akümülatörler ve Tükenmiş Piller ve Akümülatörler Hakkındaki Direktifine bakın [85, EIPPCB, 2004-2005].

Kurşun bileşikleri üretimi ağır denetime tabi olduğundan, tüm kurşun oksit üreticilerinin kendi üretim tesislerinden salınan emisyonları önlemek için gerekli tedbirleri alması gerekmektedir. Bu da kurşun oksit üretim tesislerinde yüksek standartlarda önlemler alınması ve emisyon azaltma yöntemleri kullanılması anlamına gelir ve tesisdeki kurşun bileşikleriyle teması bulunan çalışanlar da bu kapsama dahildir (aşağıdaki 7.6.2.3 Bölüme bakın).

7.6.1.2 Gerekli bilgiler

1960'larda dünya çapında yılda 4 milyon tondan 1990'larda 6 milyon tona yükselen kurşun kullanımı hala artmaya devam etmektedir. Avrupa'da yılda 2 milyon tona yakın kurşun üretilmektedir. İkincil üretim veya geri dönüşüm artık yaygın olarak uygulanan yöntemlerdir ve şu anda dünyadaki kullanımın yaklaşık %70'ini oluşturmaktadır. Kurşunun başta dövülebilirlik, üretim kolaylığı, eritme ve ekleme kolaylığı ve çoğu yaygın ortamda iyi aşınma direnci gibi birtakım önemli özellikleri bulunmaktadır.

Kurşun oksit, kurşunun değerliğine bağlı olarak (Pb^{+2} veya Pb^{+4}) molekül başına düşen farklı sayıda oksijen atomlarının olduğu ve kimyasal formülü aynı ancak iki farklı kristal yapısına sahip (tetragonal ve ortorombik) bileşik ailesinden oluşmaktadır [96, CEFIC-ELOA, 2004].

Oksitlenme derecesine bağlı olarak, kurşun oksit çeşitli formlarda bulunabilir, bunlar Tablo 7.38.'de listelenmiştir.

Hayır	Formül	Kompleks formül	Oksitlenme derecesi	Pb içeriği (%)
1	PbO		$PbO_{1,000}$	92,832
2	Pb_3O_4	$2 PbO \cdot PbO_2$	$PbO_{1,333}$	90,665
3	PbO_2		$PbO_{2,000}$	86,622

Tablo 7.38: Yaygın kurşun oksit formları
[96, CEFIC-ELOA, 2004]

Farklı oksitlenme derecelerine ek olarak, PbO 'nun fiziksel özellikleri farklı iki kristal formu bulunmaktadır. İstenen ürün ve yüksek saflıkta kurşun oksit ürünü elde edebilmek için çeşitli üretim prosesleri ve çalışma koşulları altında oksitlenme derecesi ve kafes modifikasyonları yapmak gerekir.

AB-15 ülkelerinde yaygın olarak üretilen üç tip kurşun oksit Tablo 7.39.'da gösterilmektedir.

Oksit türü	Adı	Yerel adı	Formül
Kurşun oksit	o-kurşun monoksit	Sarı kurşun oksit	PbO
Kırmızı kurşun	Minyum	Minyum	Pb ₃ O ₄
Akü oksidi	p-kurşun oksit ve o-kurşun oksit karışımı	'Gri oksit' veya 'kurşunlu oksit'	Pb/PbO

Tablo 7.39: AB-15 ülkelerinde yaygın olarak üretilen kurşun oksit türleri [96, CEFIC-ELOA, 2004]

Akü oksidi ('gri oksit' veya kurşunlu oksit'), PbO ile Pb karışımıdır (yak. %70 PbO ve %30 Pb içerir). Yalnızca kurşun asitli akü endüstrisinde kullanılır ve büyük bir çoğunluğu ihtiyaç olduğunda yerinde üretilir – bkz. Bölüm 7.6.1.1.

7.6.1.3 Kullanım şekilleri ve ekonomik önemi

7.6.1.3.1 Kurşun oksit uygulama alanları

Kurşun oksit, aşağıdaki uygulamalarda kullanılmaktadır [96, CEFIC-ELOA, 2004]:

Teknik cam

Televizyon ekranları ve diğer katot ışınlı tüplerde (ör. bilgisayar monitörleri) kurşun oksit kullanıcıları zararlı radyasyondan korumak için kullanılmaktadır. Kurşunlu camın yoğunluğunun yüksek olması ve iyi optik özellikleri onu bu uygulamalar için uygun hale getirmiştir. Huni camında %22 oranında kurşun oksit, boyun ve sap kısmında %30 oranında kurşun oksit bulunurken cam hamurunda (farklı kısımları birleştirmede kullanılan 'lehim camı') %70 kurşun oksit içermektedir. Televizyon ekranlarında kurşun oksit kullanımı mevcut en yaygın uygulama alanıdır. Hem kurşun oksit hem de kırmızı kurşun pek çok optik cam uygulamasında (lensler, fiberler, vb.) kullanılmaktadır.

Kristal cam

Kurşun oksit eski çağlardan bu yana cama ilave edilmektedir. İlk cam üreticilerinin sağladığı temel avantaj erime sıcaklığındaki büyük düşmedir. Kurşun oksit ilavesi camın diğer özelliklerini de değiştirmektedir. Kurşunlu camın kristal içindeki kırılma endeksi daha yüksek olduğu için daha ilgi çekici bir görünüm kazanır ve belirli optik camlar için daha uygun hale gelir. Kristal cam içindeki kurşun oksit, rengi, tonu ve işlenmesini iyileştirmek için kullanılır. Kurşunlu kristal içinde yaklaşık %24 oranında kurşun oksit bulunmaktadır (Cam İmalat Endüstrisi hakkındaki MET-Ref'e de bakın).

Seramik Endüstrisi

Kurşun bileşiklerinin sırlama alanında kullanılmasının geçmişi çok uzun zamanlara dayanmaktadır. Kurşun oksit, seramik sırların sıcaklık-akış özelliklerini ve renk özelliklerini geliştirerek fiziksel özelliklerini iyileştirir. Başta dökme demir kaplaması olmak üzere metallerde kullanılan camsı emayeler kurşun oksitle formüle edilir.

PCV stabilizatörleri

Tüm termoplastiklerde imalat ya da kullanım sırasında malzemenin hızlı bozunmasını önlemek için stabilizatör adı verilen düşük miktarlarda katkı maddelerine ihtiyaç duyulmaktadır. Kurşun oksit Avrupa plastik endüstrisinde ciddi miktarlarda tüketilmektedir. Kurşun oksit, PCV stabilizatörlerinin (kurşun sülfatlar, kurşun fosfitler, kurşun stearatlar, vb.) imalatında kullanılmaktadır. Genel olarak <%2 gibi nispeten küçük miktarlarda kullanılan bu kurşun tuzları pencere çerçeveleri, oluklar, borular ve dışarıda kullanılan diğer ürünler gibi PVC ürünlerin termal ve ışık stabilitesini artırır.

Diğerleri

Kurşun oksit, özel yağlayıcılarda, petrol arıtma katkı maddeleri olarak, kauçuk vulkanizasyon ajanı ve inorganik pigment olarak kullanılır.

7.6.1.3.2 Kırmızı kurşunda kullanılan katkı maddeleri

Kırmızı kurşun, aşağıdaki uygulamalarda kullanılmaktadır [96, CEFIC-ELOA, 2004]:

Kurşun asitli akümülatörler

Kırmızı kurşun, akü plakalarında tek başına (çoğunlukla endüstriyel akülerde) ya da otomotiv akülerinde akü oksidi ile karışım halinde kullanılır. Kırmızı kurşun akünün elektrokimyasal özelliklerini iyileştirir.

Teknik cam

Televizyon ekranları ve diğer katot ışınlı tüplerde (bilgisayar monitörleri) kırmızı kurşun kullanıcıları zararlı radyasyondan korumak için kullanılmaktadır.

Diğer camlar

Optik camlar (lensler ve fiberler) de kırmızı kurşun ve kurşun oksidin uygulama alanlarından biridir.

Seramik ve cam endüstrileri

Kurşun okside benzer olarak, kırmızı kurşun da termal ve fiziksel özelliklerin yanı sıra işlemeyi iyileştirdiği için camlar ve sırların imalatında kullanılmaktadır.

Boyalar ve pigmentler

Kırmızı kurşun geleneksel olarak çok etkili bir korozyon önleyici pigment olarak kullanılmaktadır. Artık bu uygulama azalmakta ve kırmızı kurşun sadece bazı özel endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır.

7.6.1.4 Ekonomik önemi

Uluslararası Kurşun ve Çinko Çalışma Grubu, kurşunun AB-15 ülkelerinde 'pigment ve diğer bileşiklerin' imalatında tüketildiğini bildirmiştir. Ancak bu verilerin sadece kurşun oksit değil tüm kurşun bileşiklerini kapsadığı göz önünde bulundurulmalıdır. Tablo 7.40 'ta 2000 yılında AB-15 ülkelerinde pigment ve diğer bileşiklerin imalatında tüketilen kurşun miktarları verilmiştir [96, CEFIC-ELOA, 2004]. AB-15 ülkelerinde kurşun metalin 'serbest piyasa' kurşun oksitleri için tahmini tüketimi uygulamalara göre (kurşun asitli akü üreticilerinin yurt içinde ürettikleri oksitler hariç) aşağıdaki Tablo 7.41 'de sunulmaktadır [96, CEFIC-ELOA, 2004].

Ülke	Kurşun tüketimi (ton)
Almanya	88300
İtalya	23900
İspanya	23500
Birleşik Krallık	18600
Fransa	16600
Avusturya	14500
Hollanda	4000
Belçika	1800
AB-15 toplam	191200

Tablo 7.40: AB-15 ülkelerinde pigment ve diğer bileşiklerin imalatında tüketilen kurşun miktarları [96, CEFIC-ELOA, 2004]

Uygulama	Tüketim (ton)
Televizyon camı	33000
Kristal cam	25000
PVC stabilizatörleri	50000
Seramikler	25000
Pigmentler	16000
Aküler (sadece serbest piyasa)	8500
Muhtelif	8500
AB-15 toplam	166000

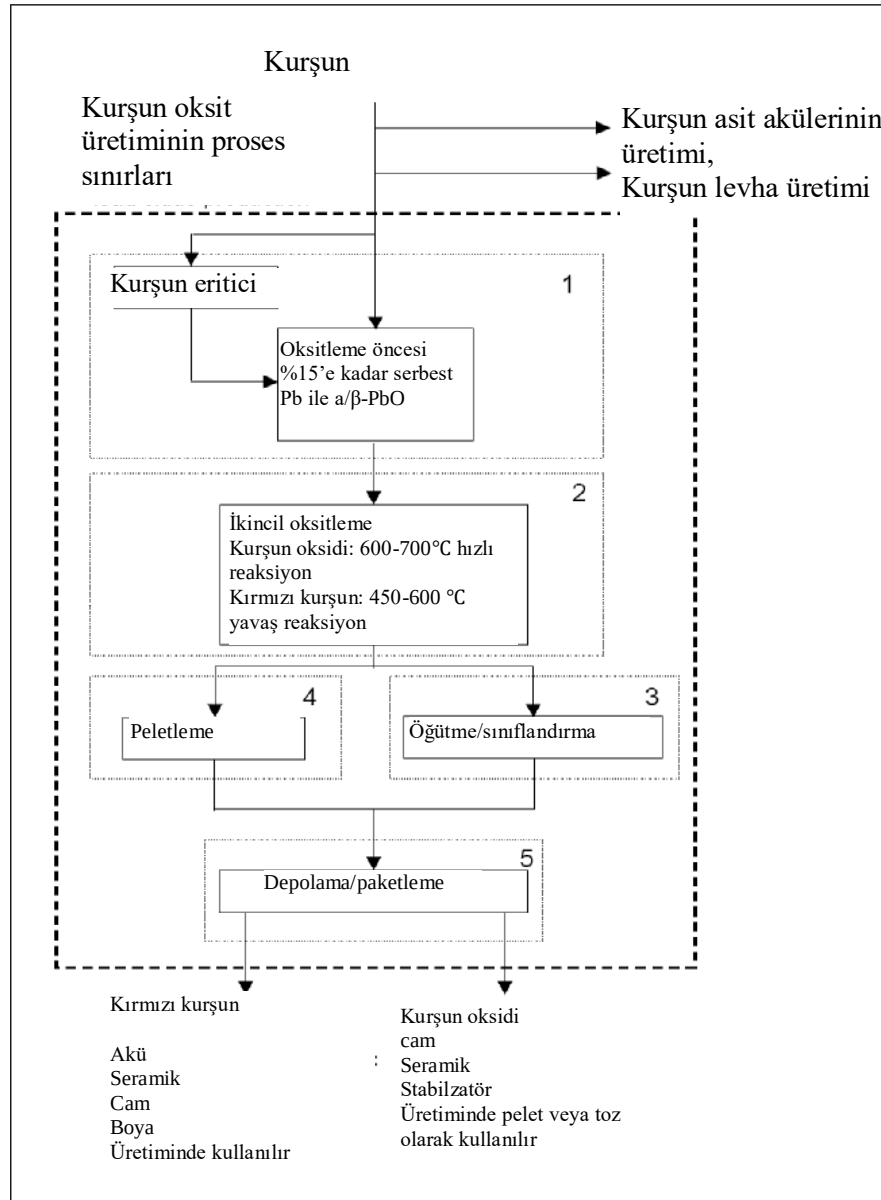
Tablo 7.41: AB-15 ülkelerinde 'serbest piyasa' kurşun oksitleri için tahmini kurşun metali tüketimi [96, CEFIC-ELOA, 2004]

7.6.2 Uygulamalı proses ve teknikler

7.6.2.1 Proses sınırları

Batı Avrupa kurşun oksit endüstrisinde, bazı firmalar kurşun oksitleri neredeyse sadece yurt dışına satış amaçlı, diğerleri ise kurşun oksidi ek işleminden geçirerek kurşun stabilizatör bileşikler üretmekte, diğerleri ise hala kurşun oksidi yurt dışından satın alarak kurşun stabilizatör bileşikler üretmektedir. Nihai formülasyonlu stabilizatör ürünün çeşitli bileşiklerin kompleks harmanından oluştuğu ve Batı Avrupa'da sadece harmanlamayı yapan ve harmanlarda kullanılan birincil hammaddeleri imal etmeyen üreticiler olduğu göz önünde bulundurulmalıdır.

Farklı üretim yöntemleri bulunduğundan, bunu ürüne göre alt gruplara ayırmak gerekir. Kurşun genellikle %99,9 saflıkta olup kurşun levha ve kurşun oksit üretiminde kullanılan ana giriş hammaddesidir. Kurşun oksit üretiminde daha önceden bahsedilen üç okside (PbO , Pb_3O_4 ve Pb/PbO) odaklanılır. Bu ürünler, kurşun oksit üretimi dışında diğer ardıl imalat proseslerinin girdi maddesidir. Sadece bazı durumlarda kurşun stabilizatör ve kurşun oksit üretimi aynı tesiste yer almaktadır. Kurşun oksit imalatında proses sınırları Şekil 7.13.'te gösterildiği gibi tanımlanır.



Şekil 7.13: Kurşun oksit üretimindeki farklı proses adımlarını gösteren proses sınırları [96, CEFIC-ELOA, 2004]

7.6.2.2 Kurşun oksit üretim prosesi

Genel olarak, kurşun oksit üretimi, 'kurşun oksit' (PbO), 'akü oksidi' (Pb/PbO) ve 'kırmızı kurşun/minyum' (Pb₃O₄) üretiminden oluşmaktadır. Şekil 7.13 'te gösterildiği gibi, kurşun oksit üretimi aşağıdaki beş ana proses adımıyla gerçekleştirilir:

1. Ön oksitleme ('ham' oksit üretimi)
2. İkincil oksitleme (nihai oksitleme)
3. Öğütme/sınıflandırma
4. Peletleme
5. Ambalajlama.

Bu beş adım sonraki beş bölümde açıklanacaktır.

7.6.2.2.1 Ön oksitleme ('ham' oksit üretimi)

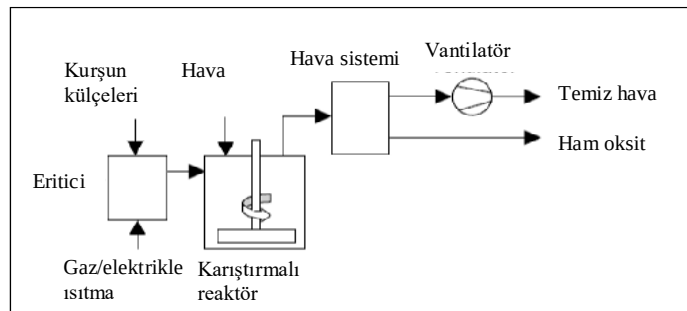
Ön oksitleme adımı, katı veya sıvı hammadde 350 ile 650°C arasındaki bir sıcaklıkta havayla oksitlenir. Kurşun külçeleri bir kurşun eritici içine beslenerek sıvı kurşun haline dönüştürülebilir ve oradan bir karıştırmalı reaktöre beslenebilir (Barton prosesi) veya tüm külçeler doğrudan bir döner fırına beslenebilir. Hem karıştırmalı reaktör hem de döner fırın, oksidin bir filtre ayırma sistemine gönderildiği negatif basınç altında çalışır. Proseste serbest kurşunu ve üretilen ham oksidin kristal yapısını kontrol etmek amacıyla sıcaklık ve hava akımı kullanılır. Maksimum %15 oranında serbest kurşun olması normaldir.

Kurşun oksitlerin tüm endüstriyel imalat proseslerinde hammadde olarak yüksek derecede rafine edilmiş metalik kurşun (%99,9) kullanılır. Kurşun metalin oksitlenmesi ekzotermiktir. Ancak, karıştırmalı reaktör prosesinde kurşunun ilk önce eritilmesi gerekir. Döner fırın prosesinde, gaz çoğunlukla kurşun külçe beslemesini eritmek amacıyla fırının ilk kısmını ısıtmak amacıyla kullanılır. Oksitleme reaksiyonu başladıktan sonra prosesteki sıcaklık profili ek ısıya ihtiyaç olmadan korunabilir. Prosesin kimyası, kurşunun atmosferik oksijenle oksitlenmesi şeklindedir. Oksitlenme derecesi, tesis tasarımı ve işletme yöntemlerine bağlı olarak %60 ile %99 arasında değişiklik gösterebilir. Elde edilen ham malzemenin akü oksidi (yani ek işleme gerek yoktur), kırmızı kurşun veya kurşun oksit için mi en uygun olduğunu belirleyen parametreler reaksiyon sıcaklığı (genellikle 400 ile 640°C arasındadır) havadaki oksijenin kısmi basıncı ve proseste kalma süresidir. Bu tekniklerin örnekleri aşağıda anlatılmaktadır:

Karıştırmalı reaktör

Eriyik kurşunun oksitlenmesi genellikle karıştırmalı bir reaktörde gerçekleşir. Bu karıştırmalı reaktörde, 'Barton Prosesi' olarak bilinen oksitlenme sürekli proses olarak gerçekleşir. Oksitlenme derecesi, tesis tasarımı ve işletme yöntemlerine bağlı olarak %60 ile %99 arasında değişiklik gösterebilir. Diğer proses değişkenleri zaten yukarıda anlatılmaktadır.

Barton prosesinin (karıştırmalı reaktörde ön oksitleme) aşamalarını gösteren şematik diyagram Şekil 7.14'te verilmiştir.



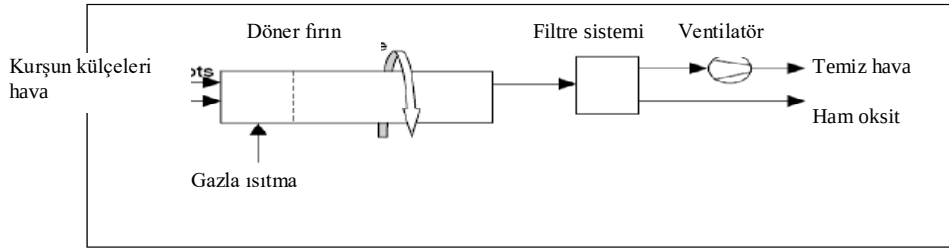
Şekil 7.14: Karıştırmalı reaktörde ön oksitleme
[96, CEFIC-ELoA, 2004]

400 – 500°C sıcaklıkta eriyik kurşun içeren eritme potası, reaktörün yakınına ve normalde reaktörden yükseğe yerleştirilir. Oksit, havayla vakum altında reaktörün dışına çekilir. Ürün ile hava filtre sisteminde ayrılır. Ana filtreden önce bir siklon kullanılabilir ancak her zaman gerekli değildir.

Oksit, siklon/ana ürün filtresine (filtre torbalar) alınır. Ürün filtresindeki torbada delik olması halinde emniyet filtresi olarak ikinci aşama filtre (ana filtreye yerel veya merkezi bir ikinci filtre tesisi olarak) kullanılabilir. Tüm filtre üniteleri hem sıcaklık hem de basınç düşmesi bakımından izlenir. Otomatik temizleme özelliğiyle beraber yüzey alanı geniş modern kumaş filtrelerde, Avrupa kirlilik kontrol mevzuatının gerekleri karşılanmalıdır.

Döner fırınlar

Döner fırınlarda da ön oksitleme gerçekleştirilmektedir – prosesi genel olarak gösteren şema Şekil 7.15 'te verilmiştir. Ana fırın makaralar üzerinde çalışmaktadır ve bir konik ve ayna dişlisiyle hareket ettirilmektedir. İçteki tambur dört bölüme ayrılmış olup ısı yalıtımı ve ısı kontrolü işlevi gören ateşe dayanıklı kaplamalı bir muhafaza tarafından çevrelenmektedir. Birinci kısım, tambura beslenen kurşun külçelerin eritilmesi için harici olarak sürekli ısıtılır. İlk oksitlenme derecesi zaten sağlansa da bu kısım karıştırmalı reaktörün eritme potasıyla karşılaştırılabilir özelliktedir. Malzeme fırın boyunca hareket ettikçe daha da oksitlenir. İnce oksit fırından hava akımıyla uzaklaştırılır ve filtre sistemi içinden taşınır. Oksitlenme reaksiyonu ekzotermik olduğundan, tambur içindeki su enjeksiyonu ile reaksiyon sıcaklığının kontrol edilmesi gerekir. Bir döner fırında %90- 99 PbO içeriğine sahip bir ham oksit elde edilebilir.



Şekil 7.15: Döner fırında ön oksitleme [96, CEFIC-ELOA, 2004]

Karıştırmalı reaktöre kıyasla döner fırının üretim kapasitesi daha yüksek, özgül enerji tüketimi daha düşüktür. Ancak karıştırmalı reaktör çok daha esnektir ve kısa bir süre içinde stabil üretime ulaşır ancak döner fırının stabil hale gelmesi biraz zaman alır.

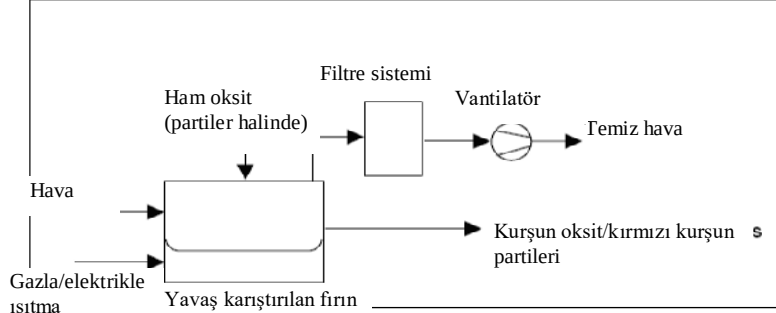
7.6.2.2 İkincil oksitleme (nihai oksitleme)

Ön oksitleme adımıyla üretilen ham oksitler belli oranda metalik kurşun içermektedir. İstenen ürünlerin elde edilebilmesi için bu kurşun kalıntılarının daha da oksitlenmesi gerekir. İkincil oksitleme adımı çoğu reaksiyon kazanında (ör. kesikli fırınlar, ısıtılmış borulu fırınlar, ısıtılmalı döner fırınlar) gerçekleşebilir. Yukarıdaki proseslerin her biri, ham oksidin karşılaştığı sıcaklık-kalma süresi profili bakımından farklılık gösterir ve maliyet, zaman döngüsü ve ürün kalitesi bakımından farklı avantajlar sunar.

Yukarıda da bahsedildiği gibi, ham oksitteki kurşun kalıntılarının da oksitlenerek kurşun oksit elde edilmesi veya kırmızı kurşun ise kurşun monoksidin kendisinin de oksitlenmesi gerekir. Kısmen oksitlenmiş bir malzeme olan akü oksidin daha fazla oksitlenmesine gerek yoktur. Kurşun oksit üretiminde, aynı zamanda kalsinasyon olarak da adlandırılan ikinci oksitleme adımı, her ne kadar 600°C'nin üstündeki sıcaklıklar normal olsa da en az 580°C sıcaklıkta gerçekleştirilir. Kırmızı kurşun elde edilmek istenen oksitleme prosesi genellikle 480 – 490°C sıcaklıkta gerçekleşmekte, ünite yüksek oksijen kısmi basıncında çalışıyorsa ve sıcaklık 550°C civarındaysa proses atmosfer basıncında gerçekleşmektedir. Her iki ürünün de ikincil oksitleme pek çok farklı üniteye gerçekleşebilir, bunlar aşağıda anlatılmaktadır.

Ocak/kesikli fırın

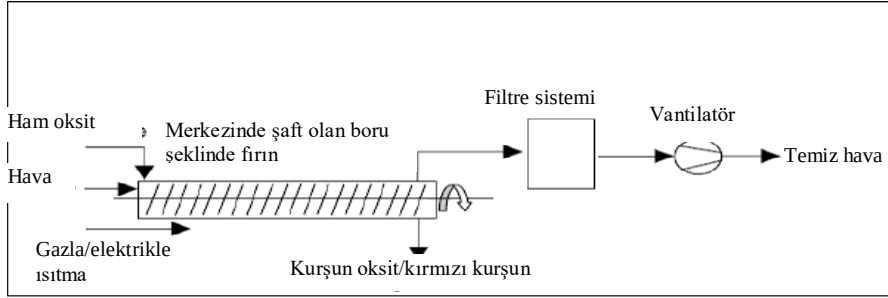
Kesikli fırınlarda en çok kullanılan teknik aşağıdan dolayı ısıtmadır ve bazen sıcak gaz sirkülasyonu için özel fanlar da kullanılır. Oksit, karıştırma kolları olan bir merkezi şaftla yavaşça karıştırılabilir, kurşun oksit fırınlarında manuel karıştırma (uzun kutuplu) da kullanılabilir. Ham oksit, metalik kurşun tamamen oksitlenene kadar fırında kalır. Bu şekilde ham oksit partiler halinde işlenir. Bu işlem kurşun oksit için 90 ila 120 dakika sürerken kırmızı kurşunun işleme süresi ham oksit kalitesi, serbest kurşun içeriği ve istenen nihai kırmızı kurşun oksitlenme derecesine bağlı olarak 8 ila 36 saati alabilir. Şekil 7.16'da kesikli bir fırında ikincil oksitleme blok şeması gösterilmektedir.



Şekil 7.16: Kesikli fırında ikincil oksitleme [96, CEFIC-ELOA, 2004]

Isıtmalı borulu fırın

Kalsinasyonda dolaylı ısıtmalı vidalı konveyörün çalışma prensibi oldukça basit ve çok etkilidir. Isıtmalı boru içindeki malzeme hareketli paletlerle sürekli taşınır. Büyük kapasiteli kurşun oksit ve kırmızı kurşun fırınları seri/paralel bağlı ısıtmalı borulardan oluşur. Sürekli çalışma modunda tam oksitlenme olabilmesi için sabit kalitede ham oksit malzeme beslenmesi gerekir. Kırmızı kurşun için kurşun okside oranla (ham oksidin kalitesi ve gerekli nihai oksitlenme derecesine bağlı olarak) yaklaşık 10 ila 20 kat daha uzun bir işleme süresi gerekir. Isıtmalı vidalı borulu konveyörde gerçekleşen ikinci aşama oksitlenme Şekil 7.17'de gösterilmiştir.

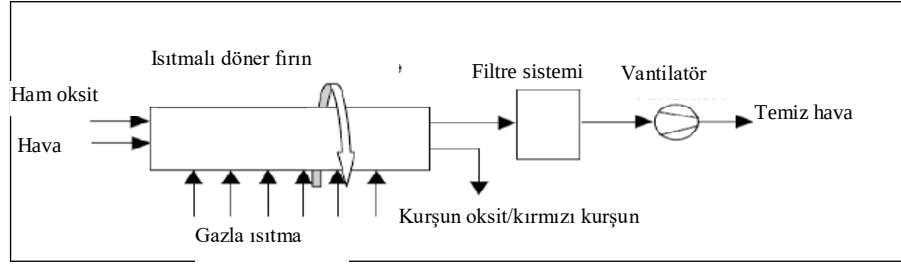


Şekil 7.17: Borulu fırında ikincil oksitleme [96, CEFIC-ELOA, 2004]

Isıtmalı döner fırın

Döner fırında ikincil oksitleme işlemi ön oksitleme prensibine çok benzer. Ana tambura sürekli ham oksit beslenir. Oksit yavaşça döndürülen tambur boyunca adım adım ilerler ve aynı zamanda dışarıdan ısıtılır. İşleme süresi, dakikadaki devir sayısı, dolun seviyesi ve oksidin ünite içinden akışıyla kontrol edilir.

Şekil 7.18'de döner bir fırında ikincil oksitleme şeması gösterilmektedir.



Şekil 7.18: Döner fırında ikincil oksitleme [96, CEFIC-ELOA, 2004]

7.6.2.2.3 Öğütme/sınıflandırma

Oksitleme prosesinden sonra ikincil oksitleme sırasında oluşan topakları gidermek için öğütme veya sınıflandırma gibi birtakım ek bitirme proseslerine ihtiyaç vardır. Topaklanma derecesi ikincil işleme, serbest kurşun ve sıcaklığa bağlıdır. Yaygın olarak kullanılan çok çeşitli öğütme/çekme prosesi kullanılmakta olup ortak özellikleri vakum altında çalışarak olası emisyonları en aza indirmeleridir. Kaba taneli ve sert topaklar da ayrılabilmekte ve geri dönüştürülerek prosese verilebilmektedir. Bu öğütme ve sınıflandırma adımlarında normalde yüzey alanı geniş filtre üniteleri takılır ve yoğunlukla otomatik temizleme işlevine sahiptir. İleri kimyasal işlemede iyi bir reaktivite elde edilebilmesi için kurşun oksidin genellikle toz formunda olması gerekir (ör. stabilizatör üretimi). Kırmızı kurşunda ise belli bir ürün yoğunluğuna ulaşmak için genellikle öğütmeye ihtiyaç duyulur. Hem öğütme/çekme hem de havalı sınıflandırma yaygın kullanılan proseslerdir. Bazı durumlarda aşağıda belirtildiği gibi her iki proses de kullanılır.

Öğütme

En basit proses tek adımlı öğütme prosesidir. Ancak kurşun oksidin öğütülmesi sırasında şaft yuvasının içinde birikintiler kalabilmektedir. Kaba taneli ve sert topaklar kalsinasyon prosesine geri dönüştürülür. Kırmızı kurşun ise kolay öğütülür ve şaft ya da borular içinde hemen hemen hiç birikme sorununa yol açmaz. Pimli disk tipi değirmenler ve turbo değirmenlerin kurşun oksit ve kırmızı kurşun için en uygun olduğu tespit edilmiştir. Vakum altında nispeten yüksek hacimli bir hava akımıyla çalışırlar, ürün depolama silosu içine gönderilir ve taşıyıcı hava bir filtre sistemi içinden geçer.

Havalı sınıflandırma

Bazı durumlarda havalı ayırıcılar kullanılır. Taşıyıcı havada dağılan malzeme daima nispeten daha yüksek gerilmeye maruz bırakılarak gevşek topakların ayrılması sağlanır. Hafif/toz formundaki malzeme havayla bir filtre sistemine taşınır. Sert topaklar çöker ve uzaklaştırılır. Pimli disk değirmenler, turbo değirmenler ve havalı ayırıcıları uygulandığında egzoz havasındaki tozun etkin şekilde uzaklaştırılması gerekir. Bu da genellikle yüzey alanı geniş ve otomatik temizleme işlevine sahip kumaş torba filtre üniteleri formunda bir ikili filtrasyon sistemiyle sağlanabilir.

7.6.2.2.4 Peletleme

Peletlenmiş kurşun oksit üretiminde birkaç teknik kullanılmaktadır. Bu teknik en fazla kurşun oksit üretiminde kullanılsa da kırmızı kurşunda da kullanılabilir. Peletleme işlemi şu parametrelere bağlı olarak değişiklik gösterebilir: oksitleme prosesinde oluşan topakların seçilmesi, mekanik sıkıştırma, cam suyu gibi katkı maddelerinin kullanılması, kurşun oksidin sıvılaştırılıp daha sonra püskürtülerek 'eriyik' granül üretilen durumlarda özel peletleme fırınları kullanılması ve doğrudan yanmalı döner oda içinde sinterlenmesi. Bu proseslerin tamamında müşteri tarafından istenen fraksiyonu seçmek için peletlerin daha da elenmesi gerekmektedir. Aşırı büyük ya da küçük boyutlu partiküller prosese geri gönderilebilir.

Aşağıda, kurşun oksit tozundan (çoğunlukla kurşun oksit ancak az miktarda da kırmızı kurşun) granül/pelet üretiminde yaygın olarak kullanılan prosesler verilmiştir:

- Topaklar ikincil oksitlenmenin sonucunda doğal olarak oluşmaktadır. Bu topakların selektif şekilde uzaklaştırılmasıyla peletlenmiş ürün elde edilmektedir. Bu proses sadece kurşun oksit için kullanılır
- Kurşun oksit, nemli toz ürünün merdanelerle preslendiği mekanik sıkıştırma tesisine doğru beslenebilir. Sıkıştırılan malzeme parçalanarak istenen boyut fraksiyonu ayrılır
- Kurşun oksit nemlendirilerek doğrudan ısıtılan ve yavaş dönen bir tambura beslenebilir. Bunun sonucunda topaklar oksitlenir ve elemeyle seçilebilecek sert partiküller oluşur
- Kurşun okside su camı/silika gibi katkı maddeleri eklenerek bir döner tambur/ısıtmalı tablaya konularak peletlenmiş ürün elde edilebilir
- Teknik camda ise nispeten sert olduğu için eriyik kurşun oksit partikülü tercih edilir. Bu pelet çeşidi için geniş (doğrudan) gaz ısıtmalı fırın gerekir. Ham oksit/kurşun oksit, sıcaklığın 900°C'ye çıktığı bir eritme haznesine beslenir. Kurşun oksit erir ve hazneden çıkarak bir hava jeti veya döner çelik plakayla darbeye maruz bırakılır. Bu işlemlerin ikisinin de sonucunda sıvı kurşun oksit küçük partiküllere ayrılır, bu partiküller geniş bir hazne içinde aşağı düşerek soğur.

Peletlenmiş ürünlerde, son kullanıcının önemseydiği başlıca özellikler kullanım kolaylığı, akış ve karıştırma özellikleri, sertlik ve tozuma ve nispi maliyettir. Anlatılan tüm üretim adımları için belli bir durumda kullanılacak asıl teknolojinin büyük ölçüde çeşitli teknolojik ve ticari etmenlere (ör. enerji kullanılabilirliği ve maliyeti, üretim hacimleri ve kalitesi, yıl boyunca üretim yükü çeşitliliği, vb.) bağlı olduğunu belirtmek gerekir.

7.6.2.2.5 Ambalajlama

Oksitleme proseslerinden elde edilen bitmiş ürünler neredeyse sadece kapalı pnömatik veya mekanik konveyör sistemleriyle silo veya bunkerler içinde muhafaza edilir. Saklama ve taşıma sistemlerinin vakum altında tutularak olası toz emisyonlarını en düşük seviyede tutmak amacıyla filtre tesisleri bağlanmaktadır. Nihai ürünler ambalajlanarak silo araçları, kumaş çuvalar, plastik torbalar, çelik kaplar, kâğıt torbalar veya çelik tamburlar içinde taşınabilir. Kurşun oksitlerin ambalajları tehlikeli malların taşınması kurallarına göre onaylanmış olmalıdır.

Teslimat noktaları, dolum ve paketleme makinelerine kaçak toz emisyonlarını en aza indirmek amacıyla hava tahliye sistemleri konulmaktadır, ayrıca aşağıdaki 7.6.2.3.Bölüme bakın. Kurşun bileşikleri nedeniyle kontamine olmuş ambalaj malzemeleri kapalı sistemlerde bertaraf edilmektedir, ayrıca aşağıdaki 7.6.3.1.3 .Bölüme bakın [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.6.2.3 Difüz emisyonlar ve kurşun maruziyetinin azaltılmasına yönelik yönetim sistemi

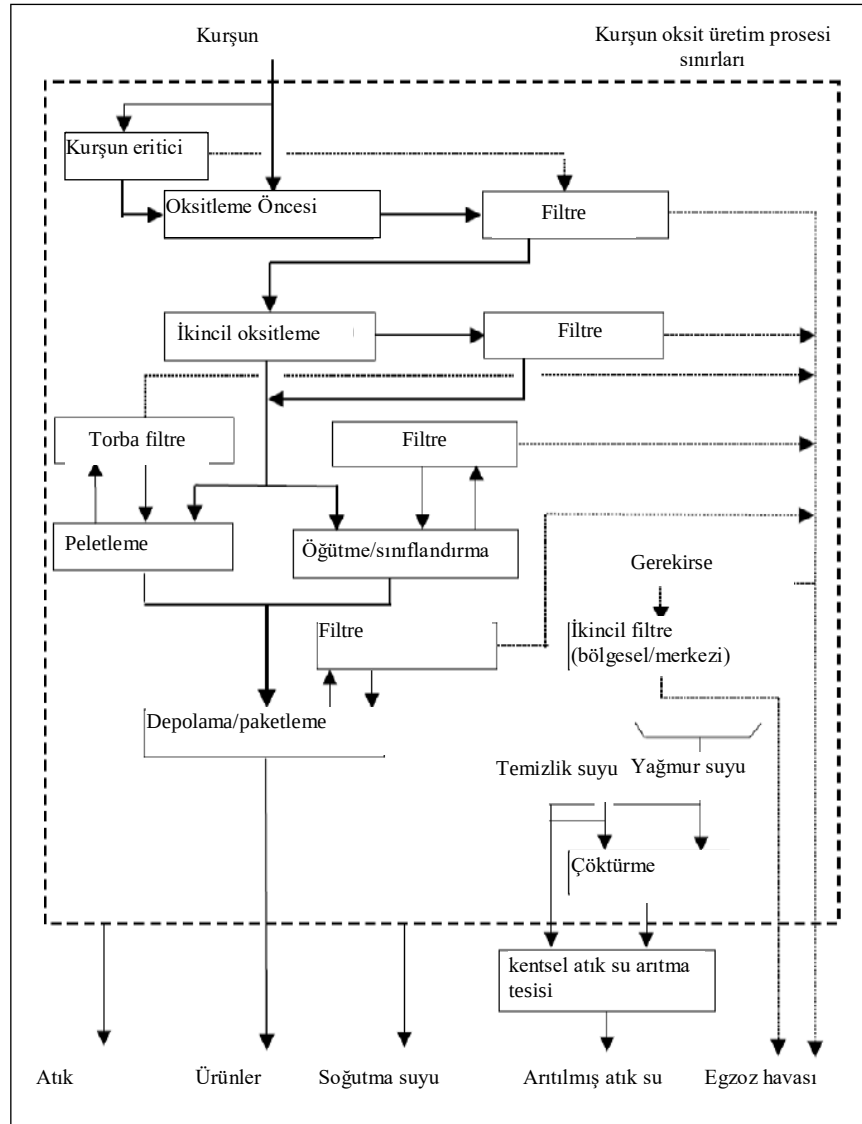
Kurşun oksit üreticileri, kurşunun çevreye etkisini azaltmak ve çalışanlarının sağlığını korumak için kurşun emisyonlarını engellemeli veya en az seviyeye indirmelidir. Kurşun oksit üretiminde kaçak emisyonları azaltıcı önlemlerin alınması özellikle çok önem taşımaktadır. Yukarıdaki 7.6.2.2.5. Bölümde de bahsedildiği üzere, hava tahliye sistemleri konularak kaçak toz emisyonları en aza indirilmektedir. Kurşun eritici den ürün taşıma, paketleme ve depolamaya kadar tüm proses işlemleri için negatif basınç altında tutulan kapalı devreler, difüz emisyonları önler veya azaltır ve özellikle kurşun maruziyetinin azaltılmasına yönelik yönetim sistemleriyle birlikte etkilidir. Difüz emisyonların azaltılması için uygulanan önlemlerin dışında ek kontrol sistemleri de konularak kurşun tozunun solunması en aza indirilmektedir. Çalışanların sağlığının korunmasına yönelik ek önlemler aşağıdaki gibi özetlenebilir [96, CEFIC-ELOA, 2004]:

- Toz birikmesini önlemek için iş yerinin düzenli olarak temizlenmesi
- Havadaki kurşun konsantrasyonlarının izlenmesi ve limitlere uyulması. İş yerlerindeki havada için izin verilen maksimum kurşun seviyesi AB'de $0,15 \text{ mg/m}^3$ 'tür. Bazı Üye Ülkelerin yönetmelikleri daha katıdır (ör. $0,1 \text{ mg/m}^3$)
- Başta solunum maskesi olmak üzere uygun kişisel koruyucu donanımların kullanılması
- Çalışanların genel sağlık durumu ve kurşun maruziyetinin periyodik olarak taramadan geçirilmesi. Aşılması halinde çalışanın bireysel maruziyeti azaltıcı eylemi yerine getirmesini zorunlu kılan ve kurşuna maruz kalacağı alandan uzaklaşmasını gerektiren zorunlu maruziyet seviyeleri bulunmaktadır
- Personelin kurşun maruziyetini azaltıcı etkili hijyen uygulamaları. Buna yeme-içme alanlarının temiz tutulması, sahada giyilip işten çıkarken çıkarılacak kıyafetlerin verilmesi, sahada sigara içilmemesi ve yemeklerden önce ellerin yıkanması gibi önlemler dahildir.

7.6.3 Mevcut emisyon ve tüketim seviyeleri

7.6.3.1 Kurşun oksit üretimi kaynaklı emisyonlar

Kurşun oksit üretimi kaynaklı emisyonlar Şekil 7.19'da özetlenmiştir.



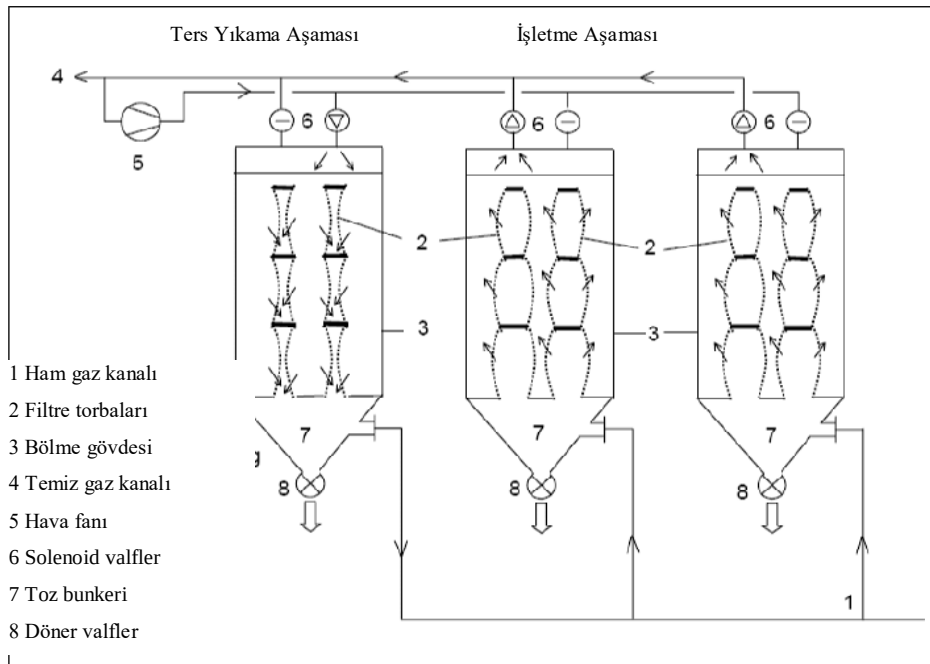
Şekil 7.19: Kurşun oksit üretimi kaynaklı emisyonlar [96, CEFIC-ELOA, 2004]

7.6.3.1.1 Havaya salınan emisyonlar

Kurşun bileşiklerinin üretiminden kaynaklı çevresel ve sağlık etkileri sebebiyle, kurşun oksitlerin toplam üretim prosesi büyük ölçüde negatif basınç altında kapalı devre şeklinde gerçekleşmektedir. Ham oksitler, tamamen oksitlenmiş ürünler ve bitmiş ürünler genel olarak vidalı besleyiciler ve kova yükselticilerle pnömatik konveyörler vasıtasıyla taşınmaktadır. Standart uygulama olarak tozu/ürünü taşıyıcı hava akımından ayırmak için modern filtreli ayırma üniteleri kullanılmaktadır. Genel olarak, filtre sistemi ana ürün filtresinden oluşmaktadır ancak ikinci bir emniyet filtresi de konulabilir. İkinci filtre, doğrudan ürün filtresine bağlı bir tek ünite ya da merkezi geniş emniyet filtresi tipinde olabilir.

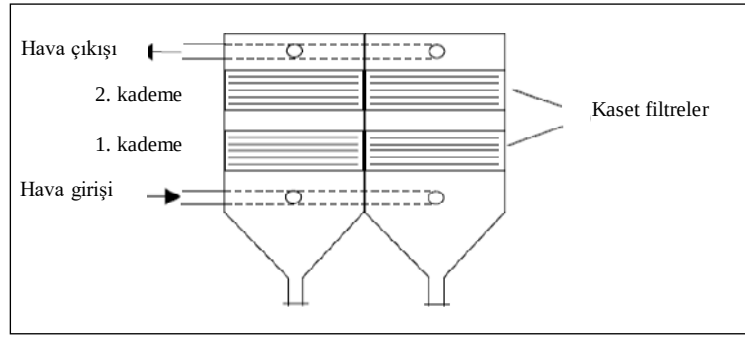
Ana ürün filtresi genellikle torba filtre tipindedir. Kurşun oksit üretiminde yaygın olarak kullanılan filtre torbası malzemesi polyester iğne keçesidir. Bu filtre malzemesi 140°C'ye kadarki sıcaklıklarda çalışabilir.

Filtre ünitelerine genellikle filtre torbalarını korumak için giriş hava sıcaklığı izleme ve alarm sistemleri ve sürekli diferansiyel basınç düşmesi ölçüm sistemleri konulmaktadır. Kurşun oksit endüstrisinde kullanılan torba filtrenin çalışma prensibi Şekil 7.20 'de gösterilmektedir [96, CEFIC- ELOA, 2004], ayrıca Kimya Sektöründe Atık Su ve Atık Gaz Arıtma/Yönetim Sistemleri hakkındaki MET-Ref'e (CWW) de bakın.



Şekil 7.20: Kurşun oksit endüstrisinde kullanılan torba filtre sistemi örneği
[96, CEFIC-ELOA, 2004]

İhtiyaç halinde kullanılan ikinci filtreler genellikle kaset tipi ünitelerdir (bkz. Şekil 7.21). Bunlara diferansiyel basınç düşme ölçüm cihazları da takılmaktadır. Bu durumda diferansiyel basıncın ana ürün filtresindeki delik bir torbadan taşınan oksidin neden olduğu ani basınç artışını tespit edebilme olasılığı daha yüksektir. İkinci filtre çevreye oksit salımı olmamasını sağlar.



Şekil 7.21: Kaset tipi filtre sisteminin çalışma prensibi [96, CEFIC-ELOA, 2004]

Filtre sistemlerinin kombinasyonuna bağlı olarak, kurşun oksit üretimi kaynaklı egzoz havası üretilen veya kullanılan her ton Pb başına havaya salınan emisyonlar 0,7 ila 6 g Pb seviyesine incek şekilde temizlenir.

7.6.3.1.2 Suya salınan emisyonlar

Su, sadece fırınların dolaylı soğutması ya da proses içinde doğrudan enjeksiyon amaçlı kullanılmaktadır. Kurşun oksit üretimi kuru bir proses olduğundan proses suyu emisyonu oluşmaz. Ancak, kurşun oksit üreticilerinin aşağıdaki kısmi akışları göz önünde bulundurması gerekir:

- Yağmur suyu
- Temizlik işlemlerinde çıkan su
- Soğutma suyu.

Soğutma suyunun aksine, yağmur suyu ve temizlik işlemlerinde çıkan suyun genellikle arıtılarak Pb konsantrasyonunun düşürülmesi gerekmektedir. Çoğu durumda atık su fiziko-kimyasal yöntemlerle arıtılmaktadır. Organik polimerler gibi su katkı maddeleri yardımıyla, kurşun içeriği çöktürme yöntemiyle 0,5 mg Pb/l olan yasal limitin altında düşürülmektedir. Emisyon faktörü üretilen veya kullanılan ton Pb başına suya yayılan 0,07 – 0,18 g Pb arasında değişiklik göstermektedir. Yerel yasal şartlara göre diğer kuruluşların kısmen kontamine akışlarını şehir atık su arıtma tesisine boşaltmak zorundadır.

7.6.3.1.3 Katı atıklar

Prensip olarak, kurşun oksit üretimi kaynaklı temel katı atıklar diğer endüstriyel faaliyetlerde karşılaşılan atıklara benzerdir [96, CEFIC-ELOA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]. Kurşun oksit üretimi kaynaklı katı atıkların arıtılmasında kullanılacak olan yöntem çoğunlukla kurşun bileşikler kontaminasyon derecesine (üretim sırasında oluşan atıklar, kurşun oksit ambalaj malzemeleri) ve tehlikeli maddelere (ör. tuğlacılık) göre seçilir.

Atık geri dönüşüm oranı, kurşun içeriği ve maliyete göre değişiklik göstermektedir. Atığın türüne göre aşağıda belirtilen atık arıtma yöntemleri kullanılmaktadır (aşağıdaki Tablo 7.42 'ye bakın):

Geri dönüştürme	ör. izabe ocağına gönderilen Pb içeriği yüksek olan atıklar
Yakma	ör. Pb kontaminasyonlu ambalaj malzemeleri (kapalı sistemlerde bertaraf edilir)
Katı atık sahasına gömme	ör. tuğlacılık (Pb ve başka tehlikeli maddeler içeren inorganik atık)

Tablo 7.42: Kurşun oksit endüstrisinde kullanılan başlıca katı atık arıtma yöntemleri [96, CEFIC-ELOA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005]

Proses sınırları dışında yakılacak, bertaraf edilecek veya geri dönüştürülecek atık miktarı, çıkan atık türüne bağlı olarak, ör. tuğlacılık alanında, yıldan yıla anlamlı farklılık göstermektedir. Çoğu kurşun oksit üretim tesisinde inorganik katı atık için özgül emisyon faktörleri üretilen ya da kullanılan bir ton Pb başına 2 ila 6 kg Pb aralığındadır.

7.6.3.2 Enerji tüketimi ve ilişkili CO₂ emisyonları

Çoğu tesiste gaz fırınları ısıtmak için, elektrik enerjisi ise havalandırma sistemleri ve döner makineleri çalıştırmak için kullanılmaktadır. Dolayısıyla, bir kurşun oksit üretim tesisinin enerji tüketimi hem gaz hem de elektrik ihtiyacını kapsar. Her bir ton kurşun için özgül enerji talebi (kWsa) aşağıdaki Tablo 7.43 'te özetlenmiştir:

Bir ton Pb başına enerji tüketimi		
Gaz	min	190 kWsa
	maks	640 kWsa
Elektrik	min	160 kWsa
	maks	250 kWsa
Toplam enerji	min	350 kWsa
	maks	890 kWsa

Tablo 7.43: Tipik bir kurşun oksit üretim tesisinde ton başına enerji tüketimi [96, CEFIC-ELOA, 2004]

Minimum ve maksimum değer aralığı çoğunlukla tesisin üretim kapasitesi, etkin üretim hacmi ve kullanılan teknolojilerin türüne göre değişiklik göstermektedir. Tipik bir kurşun oksit üretim tesisinin gaz tüketimine göre her bir ton ürün için hesaplanan CO₂ emisyonları Tablo 7.44.'te verilmiştir.

CO ₂ emisyonları	min	38 kg
	maks	126 kg

Tablo 7.44: Bir ton kurşun başına CO₂ emisyonları [96, CEFIC-ELOA, 2004]

Çoğu durumda, kurşun oksit üretiminde elektrikli fırınlar kullanılmaktadır. Tesisin tamamının elektrik enerjisi talebi (fırın, havalandırma, makineler) bir ton kurşun başına 390- 420 kWsa aralığındadır. Bu üniteler CO₂ yaymaz (bu enerjiyi yukarıdaki Tablo 7.43 'te verilen enerji tüketimi değerleriyle karşılaştırın).

7.6.4 Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler

Giriş: Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler – bkz. Bölüm 7.1.4

7.6.4.1 Kurşun oksit üretiminden çıkan egzoz gazının temizlenmesi

Tanım

Kurşun eritici, ön oksitleme, ikincil oksitleme, peletleme, öğütme/sınıflandırma ve depolama/ambalajlama dahil kurşun oksit prosesinin tamamı negatif basınç altında büyük ölçüde kapalı devre şeklinde gerçekleştirilmektedir (aşağıdaki Şekil 7.19 'a bakın). Ham oksitler, tamamen oksitlenmiş ürünler ve bitmiş ürünler genel olarak vidalı besleyiciler ve kova yükselticilerle pnömatik konveyörler vasıtasıyla taşınmaktadır. Standart uygulama olarak tozu/ürünü taşıyıcı hava akımından ayırmak için modern filtreli ayırma üniteleri kullanılmaktadır.

Filtre sistemi ana ürün filtresinden oluşmaktadır ancak ikinci bir emniyet filtresi de konulabilir. İkinci filtre, doğrudan ürün filtresine bağlı bir tek ünite ya da merkezi geniş emniyet filtresi tipinde olabilir. Ana ürün filtresi genellikle torba filtre tipindedir. Kurşun oksit üretiminde yaygın olarak kullanılan filtre torbası malzemesi polyester iğne keçesidir. Bu filtre malzemesi 140°C'ye kadarki sıcaklıklarda çalışabilir. Kurşun oksit endüstrisinde kullanılan torba filtrenin çalışma prensibi Şekil 7.20'de gösterilmektedir. İhtiyaç halinde kullanılan ikinci filtreler genellikle kaset tipi ünitelerdir (bkz. Şekil 7.21). İkinci filtre çevreye kurşun oksit salımı olmamasını sağlar (ayrıca yukarıdaki 7.6.3.1.1 . Bölüme bakın).

Elde edilen çevresel faydalar

Kurşun oksit üretim prosesinin tamamında ana ve ikincil filtrelerin kullanılması, egzoz havasının temizlenmesini ve atmosfere salınan kurşun emisyonlarının en aza indirilmesini sağlar.

Çapraz ortam etkileri

Bu tekniğin uygulanmasının herhangi bir yan etkisi veya dezavantajı olmadığı bildirilmiştir.

İşletim verileri

Yukarıda bahsi geçen filtre sistemleriyle, kullanılan filtre sistemlerinin yerleşimine bağlı olarak, kurşun oksit üretimi kaynaklı egzoz havası üretilen veya kullanılan her ton Pb başına havaya salınan emisyonlar 0,7 ila 6 g Pb seviyesine inecek şekilde temizlenir.

Avusturya'daki bir kurşun oksit üretim tesisinde, torba filtre ve ikincil kaset filtrenin bir arada uygulanmasıyla 0,05 mg/Nm³ gibi çok düşük toz emisyonu seviyelerine ulaşıldığı bildirilmiştir.

Ancak, günümüzdeki kurşun oksit endüstrisi deneyimlerine göre, bir ana torba/bez filtre ve sonrasında ikincil kaset filtre veya merkezi ikincil filtre şeklinde yerleşim uygulandığında genel olarak 0,2 mg/Nm³ değerinin altında emisyonlar sağlanabilmektedir.

0,1 mg/Nm³ değerinin altındaki emisyonları ölçmek zordur ve 0,05 mg/Nm³ gibi değerler filtre değişim oranının ekonomik olmadığını ve üretim hızının düşürülmesi gerektiğini gösterir. Dahası, filtre tedarikçileri günümüz teknolojisine dayalı tesisler için 0,15 mg/Nm³ değerinin altında emisyon garantisi vermemektedir.

Uygulanabilirlik

Bu teknik, kurşun oksit üreten tesislerde kullanılabilir.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç

Çevrenin korunması ve personelin kurşun oksitle temasının en az seviyeye indirilmesi.

Örnek tesisler

Avusturya'daki kurşun oksit tesisi.

Referans literatür

[96, CEFIC-ELOA, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005].

Ayrıca Kimya Sektöründe Atık Su ve Atık Gaz Arıtma/Yönetim Sistemleri hakkındaki MET-Ref'e (CWW) de bakın.

7.6.4.2 Atık suyun temizlenmesi

Tanım

Yağmur suyu ve temizlik işlemlerinde çıkan suyun arıtılarak Pb konsantrasyonunun düşürülmesi gerekmektedir. Çoğu durumda atık su fiziko-kimyasal yöntemlerle arıtılmaktadır. Organik polimerler gibi su katkı maddeleri yardımıyla, kurşun içeriği çöktürme yöntemiyle 0,5 mg Pb/l olan yasal limitin altında düşürülmektedir. Yerel yasal şartlara göre diğer kuruluşların kısmen kontamine akışlarını şehir atık su arıtma tesisine boşaltmak zorundadır (Yukarıdaki Şekil 7.19'a bakın).

Elde edilen çevresel faydalar

Sucul ortama salınan kurşun bileşikleri emisyonlarının en az seviyeye indirilmesi.

Çapraz ortam etkileri

Herhangi bir bilgi gönderilmedi.

İşletim verileri

Emisyon faktörü, üretilen veya kullanılan ton Pb başına suya yayılan 0,07 – 0,18 g Pb arasında değişiklik göstermektedir. Başka veri gönderilmedi.

Uygulanabilirlik

Bu teknik, kurşun oksit üreten tesislerde kullanılabilir.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç

Çevrenin korunması.

Örnek tesisler

Bilgi gönderilmedi.

Referans literatür

[96, CEFIC-ELOA, 2004].

7.6.4.3 Kurşun izabe ocağına gönderilen Pb içeriği yüksek olan artıkların geri dönüştürülmesi

Tanım

Kurşun oksit üretiminde oluşan başlıca artıklar ve katı atıkların arıtılmasında kullanılan yöntemler yukarıdaki 7.6.3.1.3 . Bölümde anlatılmaktadır. Kurşun oksidin endüstriyel imalatında kurşun bileşikleri içeren katı atığın oluşması kaçınılmaz olduğundan, çevrenin korunması bakımından en önemli nokta kurşun izabe ocağındaki Pb içeriği yüksek olan artıkların geri dönüştürülmesidir (yukarıdaki Şekil 7.13'e bakın).

Elde edilen çevresel faydalar

Kurşun bileşikleri içeren katı atık boşaltımının azaltılması.

Çapraz ortam etkileri

Herhangi bir bilgi gönderilmedi.

İşletim verileri

Çoğu kurşun oksit üretim tesisinde inorganik katı atık için özgül emisyon faktörleri üretilen ya da kullanılan bir ton Pb başına 2 ila 6 kg Pb aralığındadır.

Uygulanabilirlik

Bu teknik, kurşun oksit üreten tesislerde kullanılabilir.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç

Çevrenin korunması.

Örnek tesisler

Bilgi gönderilmedi.

Referans literatür

[96, CEFIC-ELOA, 2004].

7.6.4.4 Kurşun oksit üretiminde enerji kullanan sistemler

Tanım

Kurşun oksit üreten çoğu tesiste, doğal gaz, fırınları ısıtmak için, elektrik enerjisi ise havalandırma sistemleri ve döner makineleri çalıştırmak için kullanılmaktadır. Bir kurşun oksit üretim tesisinin enerji tüketimi hem gaz hem de elektrik talebini kapsar. Her bir ton kurşun için özgül enerji talebi (kWsa) yukarıdaki Tablo 7.43 'te özetlenmiştir. Tipik bir kurşun oksit üretim tesisinin gaz tüketimine göre her bir ton ürün için hesaplanan CO₂ emisyonları yukarıdaki Tablo 7.44.'te verilmiştir.

Çoğu durumda, kurşun oksit üretiminde elektrikli fırınlar kullanılmaktadır. Tesisin tamamının (fırınlar, havalandırma, makineler) elektrik enerjisi talebi çok daha düşüktür. Kurşun oksit üretim tesisindeki bu üniteler CO₂ yaymaz.

Elde edilen çevresel faydalar

Özellikle kurşun fırınlarında kullanılan yüksek enerji verimli sistemler, kurşun oksit üretiminin çevre üzerindeki etkisini en aza indirmektedir.

Çapraz ortam etkileri

Kurşun oksit üretiminde ne kadar fazla birincil enerji kullanılırsa atmosfere salınan CO₂ emisyonları seviyesi de o kadar yüksek olur.

Yukarıda bahsi geçen iki işletim seçeneğini daha detaylı olarak karşılaştırabilmek için atmosfere salınan CO₂, SO_x ve NO_x emisyonları da hesaba katılarak birincil yakıtlara (doğal gaz doğrudan kurşun fırınında kullanılmaktadır, kömür ise Pb tesisinin dışında elektrik üretmek için yani yine kurşun fırınında kullanılmaktadır) talebin analiz edilmesi gerekmektedir.

İşletim verileri

Tesis kapasitesine ve kullanılan teknolojiye bağlı olarak, kurşun fırınında doğal gaz kullanıldığında kurşun oksit üretimindeki toplam enerji tüketimi üretilen her bir ton kurşun başına 350 – 890 kWsa arasında değişiklik göstermektedir. Dolayısıyla, elektrik fırını kullanıldığında kurşun oksit üretimindeki toplam enerji (elektrik) tüketimi üretilen her bir ton kurşun başına 390 – 420 kWsa arasında değişiklik göstermektedir.

Uygulanabilirlik

Bu teknik hem doğal gaz hem elektrik enerjisiyle çalışan fırınlara dayalı kurşun oksit üreten tesislerde kullanılabilir.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç

Bu proste kurşun oksidin üretim maliyetini düşüren ve kurşun oksit üretiminin çevre üzerindeki etkisini azaltan yüksek enerji verimidir.

Örnek tesisler

Bilgi gönderilmedi.

Referans literatür

[96, CEFIC-ELOA, 2004].

7.6.5 Kurşun Oksit Üretimi için Mevcut En İyi Teknikler

Mevcut En İyi Teknikleri (MET) Bölümü ve içeriğinin anlaşılması için genel bilgiler Bölüm 7.1.5.'te yer almaktadır.

Bu bölümün önceki kısımlarında anlatıldığı üzere, buradan çıkarılan MET Sonuçları, kurşun oksit üretimi, daha spesifik olarak belirtmek gerekirse kırmızı kurşun (Pb_3O_4) ve kurşun oksitle ilgili ancak akü oksidi (Pb/PbO) ile ilgili değildir. Kurşun oksit üretiminde uygulanan çeşitli prosesler ve ünite işlemleri göz önüne bulundurulduğunda, çıkarılan sonuçlar öncelikle bu tekniklere odaklıdır çünkü çevresel hedefleri yerine getirdikleri ve aşağıda belirtildiği gibi MET ile ilişkili performans hedeflerini karşıladıkları doğrulanabilmektedir.

Kurşun oksit üretimi için MET:

1. Bir ana ürün filtresi ve ardından bir emniyet filtresi kullanarak toz emisyonlarının $<0,1 - 0,2 \text{ mg/Nm}^3$ altına indirilmesi (bkz. Bölüm 7.6.3.1.1 ve 7.6.4.1).
2. Atık sulardaki kurşun bileşiklerinin çöktürülmesi ve ayrılmasını sağlayan su katkı maddelerinin desteğiyle, fiziko-kimyasal arıtma yöntemiyle kontamine yağmur suları ve temizlik işlemlerinde çıkan suyu arıtılarak atık sulardaki Pb içeriğinin üretilen her bir ton Pb başına $0,07 - 0,18 \text{ g Pb}$ seviyesine düşürülmesi (bkz. Bölüm 7.6.3.1.2 ve 7.6.4.2).
3. Kurşun izabesindeki yüksek Pb içeriğine sahip artıklar geri dönüştürülerek kurşun bileşikleri içeren katı atıkların miktarının üretilen her bir ton Pb başına $2 - 6 \text{ kg Pb}$ seviyesine düşürülmesi (bkz. Bölüm 7.6.3.1.3 ve 7.6.4.3).
4. Kurşun oksit üretim tesisi kapasitesine ve kullanılan teknolojiye bağlı olarak, kurşun fırınlarında enerji verimi yüksek sistemler kullanılarak doğal gazlı fırın kullanılması durumunda genel enerji tüketimini üretilen her bir ton kurşun başına $350 - 890 \text{ kWsa}$, elektrikli fırın kullanıldığında ise $390 - 420 \text{ kWsa}$ aralığında tutulması (bkz. Bölüm 7.6.3.2 ve 7.6.4.4).

7.7 Magnezyum bileşikleri

7.7.1 Genel bilgiler

7.7.1.1 Giriş

Magnezyum, %2,1 içeriğiyle yer kabuğunda en fazla bulunan sekizinci element, tükenmez bir magnezyum hammadde kaynağı olan deniz suyunda ise en fazla bulunan üçüncü elementtir. Deniz suyu dışında diğer ana Mg kaynakları dolomit, manyezit kayalar, tuzlu sular ve tuz birikintileridir. Magnezyum asla element formunda bulunmaz ancak genellikle kompleks veya basit tuzlarda klorür, sulu oksit, sülfat veya karbonat formunda bulunur [31, R. N. Shreve, 1945]. Endüstriyel olarak en önemli magnezyum mineralleri, magnezyum karbonat ($MgCO_3$, manyezit), kalsiyum magnezyum karbonat ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$, dolomit), magnezyum klorür $MgCl_2$ ve potasyum klorürlü çift tuzu ($KCl_2 \cdot MgCl_2 \cdot 6 H_2O$, karnalit), magnezyum sülfat ($MgSO_4 \cdot H_2O$, kizerit) ve asbest veya olivin gibi magnezyum silikatlarıdır [48, W. Buchner ve ark., 1989]. Magnezyum bileşikleri, metalik magnezyum, refrakterler ve yalıtım bileşiklerinin üretiminde yaygın olarak kullanılmakla birlikte kauçuk, baskı mürekkebi, ilaç ve tuvalet endüstrilerinde de kullanım alanları mevcuttur [31, R. N. Shreve, 1945].

Magnezyum klorür

Deniz suyu, tuz gölleri, yeraltındaki tuzlu sular, potasyum hidrat endüstrisindeki artık tuzlu sular, $MgCO_3$ veya MgO 'dan üretilir. $MgCl_2$ üretimi, metalik magnezyum üretimiyle yakından bağlantılıdır. 1984 yılında, batıda yaklaşık 1 milyon ton magnezyum klorür üretilmiş, bunun %80'i elektrolitik magnezyum üretiminde kullanılmıştır. Mg metalinin başlıca tüketicileri ABD, Rusya ve Almanya, başlıca üreticileri ise ABD, Rusya ve Norveç'tir. Avrupa'daki birincil magnezyum metali üretimi hakkında bilgi edinmek için Demir İçermeyen Metal Endüstrileri hakkındaki MET-Ref'e bakın.

Magnezyum karbonat (manezit)

Açık ocaktan çıkarılan en önemli Mg mineralidir. Madencilik yapıldığı başlıca ülkeler Çin, Rusya, Kuzey Kore, Avusturya ve Yunanistan olmak üzere 1985 yılında yaklaşık 12 milyon ton ham manyezit çıkarılmıştır. Mg tuzları ile CO_2 'nin sentezinden sadece küçük miktarlarda $MgCO_3$ üretilmektedir. Doğal manyezit, $550^\circ C$ 'nin üzerinde sıcaklıkta kalsinasyon ile genellikle çeşitli refrakter tipinde magnezia ürünlerine dönüştürülerek neredeyse sadece MgO (magnezia) üretiminde kullanılmaktadır [48, W. Buchner ve ark., 1989].

Magnezyum oksit (MgO , magnezia)

Başlıca kullanım alanları refrakter endüstrisi ve çelik işleri olan en önemli endüstriyel magnezyum bileşiğidir. Dünyadaki MgO üretimi 1984 yılında yaklaşık 6,5 milyon tona ulaşmıştır. Magnezyum oksit üretiminde kullanılan hammaddeler, yukarıda bahsedilen doğal magnezyum karbonat (manezit) veya deniz suyu ve tuzlu sulardan çıkarılan magnezyum klorür veya hidroksittir ancak ikinci yöntemin önemi gün geçtikçe azalmaktadır çünkü enerji gereksinimleri manyezit prosesinin enerji gereksiniminin üç katı daha fazladır. Başlangıç maddesi olarak dolomit de kullanılabilir [48, W. Buchner ve ark., 1989]. Ayrıca Çimento ve Kireç Üretim Endüstrileri hakkındaki MET-Ref'e (CL) bakın.

Magnezyum karbonat veya hidroksiti kalsine etmek için kullanılan çeşitli magnezya kaliteleri prosesin türü ve sıcaklığa göre farklılık gösterir. Aşağıda başlıca MgO çeşitleri verilmiştir [48, W. Buchner ve ark., 1989]:

- Kimyasal olarak daha reaktif (kostik) magnezya, 600 – 900°C sıcaklıkta yanar, gübre ve hayvan yemi, bina malzemeleri (sorel çimentosu, hafif bina panelleri), kimyasal ve ilaç ürünleri üretiminde ve su arıtma işlemlerinde kullanılır
- Dead-burned, sinterlenmiş magnezya, 1600 – 2000°C sıcaklıkta yanar, refrakter endüstrisinde (metalürjik fırınların astar kaplaması, refrakter tuğla hammaddesi) kullanılan en önemli MgO ürünüdür; Seramik İmalat Endüstrisi (CER) hakkındaki MET-Ref'e bakın
- Erimiş magnezya, elektrikli ark fırınında 2800 – 3000°C sıcaklıkta erir, yüksek sıcaklık krözelerinde ve elektrikli ısıtma endüstrisinde yalıtım malzemesi olarak kullanılır.

Magnezyum oksidin en fazla kullanıldığı alan refrakter malzeme (CER hakkındaki MET-Ref) üretimi olup diğer kullanım alanları ise tarım ve yapı endüstrisidir [6, CEFIC, 2002].

İki ana üretim prosesi kullanılmaktadır:

- Magnezyum klorürden başlayarak yüksek sıcaklıkta hidroliz reaksiyonu ile. Magnezyum klorürlü su örneğin deniz suyundan elde edilebilir
- Magnezyum hidroksitten başlayarak yüksek sıcaklıkta dehidrasyon reaksiyonu ile. Magnezyum hidroksidin kendisi deniz suyu veya cevherler arıtılarak elde edilebilir.

Toz ve baca gazı dışında havaya salınan emisyonlarda bir miktar hidroklorik asit olabilir. Suya salınan emisyonlar genellikle ikincil öneme sahiptir. Atık üretimi kestirilememektedir çünkü hammadde, cevher veya deniz suyu kullanımına göre farklılık gösterir.

Bu bölümün geri kalan kısmında ıslak proses yöntemiyle üretilen magnezyum bileşikleri ele alınacaktır: magnezyum klorür ($MgCl_2$), magnezyum oksit (MgO) ve magnezyum hidroksit $Mg(OH)_2$. Kalsiyum klorür ($CaCl_2$) dahildir çünkü yan ürün olarak üretilir.

Kalsiyum magnezyumlu kireç (dolime) magnezyum hidroksit üretiminde, yüksek saflıktaki dead-burned dolomit üretiminde ve refrakter üretiminde (ayrıca bkz. CER hakkındaki MET-Ref) hammadde olarak kullanıldığından, Çimento ve Kireç Üretim Endüstrisileri (CL) hakkındaki MET-Ref ile bağlantılıdır.

Potasyum hidrat veya potasyum üretimiyle de bağlantılıdır çünkü magnezyum klorür potasyum hidrat endüstrisindeki nihai tuzlu sulardan büyük miktarlarda üretilmektedir. Titanyum üretimiyle de bağlantılıdır çünkü magnezyum klorür yan ürün olarak üretilmektedir.

7.7.1.2 Magnezyum bileşikleri hakkında gerekli bilgiler

Magnezyum klorür, $MgCl_2$, deniz suyunun ana bileşenlerinden biridir ve çoğu tuzlu suda ve deniz suyunun buharlaşmasıyla oluşan tuz birikintilerinde bulunur. Susuz magnezyum klorür genellikle magnezyum metali üretiminde hammadde olarak kullanılır. Bir diğer önemli kullanım alanı hayvan takviye yemleri ve oksiklorür çimentoların hazırlanmasıdır. Magnezyum klorür, ticari açıdan en önemli magnezyum bileşiklerinden biridir [56, InfoMil, 2004].

Magnezya olarak da bilinen magnezyum oksit, MgO , doğada en fazla mermer içindeki kristal grupları şeklinde bulunur. Magnezyanın başlıca ticari formları dead-burned magnezya (DBM), kostik-kalsine magnezya (light burned magnezya), hard-burned magnezya ve kalsine manyezit şeklindedir. Dead-burned magnezya, temel granül refrakterler ve tuğla (CER hakkındaki MET-Ref'e bakın) formunda refrakter uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Magnezyum hidroksit, $Mg(OH)_2$, doğal olarak brüst minerali formunda bulunur. Magnezyum hidroksidin temel kullanım alanı kâğıt hamuru ve kâğıt endüstrisidir. Başlıca kullanım alanları magnezyum oksit, klorür ve sülfat üretimidir [56, InfoMil, 2004].

Kalsiyum klorür, $CaCl_2$, sudaki çözünürlüğü yüksek olan beyaz bir kristal tuzdur. Ticari olarak ağırlıkça %30 – 45 oranında $CaCl_2$ içeren çözeltiler kullanılır. Son derece higroskopiktir ve su absorpsiyonu ve çözünme sırasında büyük miktarlarda ısı açığa çıkarır. Kalsiyum klorür, buz çözme amaçlı, petrol sahasında ve başka alanlarda da kullanılmaktadır.

Dünyadaki dead-burned magnezya üretimi 2000 yılında 9 milyon ton'u aşmışken kostik kalsine magnezya üretimi 1,3 milyon ton kadardı. Magnezyum oksit üretiminde Mg kaynağı olarak kullanılan dört hammadde bulunmaktadır: manyezit ($MgCO_3$), dolomit ($MgCO_3 \cdot CaCO_3$), deniz suyu ve $MgCl_2$ tuzu içeren sulu çözeltiler [56, InfoMil, 2004].

Tablo 7.45 'te verildiği gibi, Avrupa'daki üretim tesislerinin çoğunda magnezya (MgO) üretilmektedir.

Ülke	Üretici sayısı	Hammadde*	Kapasite (kt MgO /yıl)	
			Kalsine kostik	DBM
Avusturya	2	M	35	250
Fransa	1	S	30	
Yunanistan	1	M	120	80
İrlanda	1	S		90
İsrail	1	S	10	60
İtalya	3	M+S/B	30	130
Hollanda	1	D+B	5	150
Norveç	1	S	25	
Polonya	1	M		10
Rusya	2	M	10	2670
Sırbistan-Karadağ	1	M	40	200
Slovakya	2	M		440
İspanya	2	M	155	60
Türkiye	4	M	50	310
Ukrayna	2	M+S/B	20	200
Birleşik Krallık	1	S/B	70	80
Avrupa Toplam	26		600	4730
* Hammadde M=manyezit, S=deniz suyu, B=tuzlu sy, S/B deniz suyu veya tuzlu su, D=dolomit Not: AB-25 ülkelerinde, dead burned magnezya üretiminde ıslak prosesi şu anda sadece İrlanda ve Hollanda kullanmakta olup İtalya ve Birleşik Krallık'taki ıslak prosese dayalı DBM tesisleri kapanmıştır.				

Tablo 7.45: Avrupa'da çeşitli magnezyum oksit formlarını üreten tesisler [56, InfoMil, 2004]

2000 yılı için dünyanın geri kalan kısmında dead-burned magnezya (DBM) ve kostik kalsine magnezya üretimi Tablo 7.46'da verilmiştir.

Ülke	Üretici sayısı	Hammadde*	Kapasite (kt MgO/yıl)	
			Kalsine kostik	DBM
Avustralya	2	M	50	120
Brezilya	2	M	60	275
Çin	12	M	200	2485
Hindistan	9	M	25	260
Japonya	2	S/B	65	265
Kore (K+G)	2	M+S/B		550
Amerika Birleşik Devletleri	3	M+S/B	210	265
Dünyanın kalanı toplam	32		610	4220
* Hammadde M=manezit, S=deniz suyu, B=tuzlu su, S/B deniz suyu veya tuzlu su Not: Avrupa'nın dışında, dead-burned magnezya üretiminde ıslak proses kullanan ülkeler sadece Japonya ve ABD'dir.				

Tablo 7.46: 2000 yılında dünyanın geri kalan kısmında magnezya üretimi [56, InfoMil, 2004]

Hollanda, Veendam'daki magnezya tesisinde (AB'de uygulanan ıslak proses için bir örnek tesis), sentetik dead-burned magnezya (DBM), kostik kalsine magnezya, magnezyum klorür, magnezyum hidroksit ve kalsiyum klorür üretilmektedir. Kullanılan hammaddeler, yüksek saflıktaki $MgCl_2$ içeren su ve dolomittir.

2002 yılında Hollanda'daki magnezya tesisinin üretim kapasitesi Tablo 7.47'de verilmiştir.

MgO (DBM+kostik)	155
$MgCl_2$ (%100)	30
$Mg(OH)_2$ (%100)	3
$CaCl_2$ ($\times 10^3$ m ³ /yıl) (%100)	31

Tablo 7.47: 2002 yılında Hollanda'daki magnezya tesisinin üretim kapasitesi (kt/yıl) [56, InfoMil, 2004]

Ancak, bu belge kapsamındaki ıslak proses yöntemiyle elde edilen 1080 kt/yıl değerindeki toplam dead burned magnezya (DBM) üretim kapasitesi sadece iki Üye Ülke için geçerli olduğu göz önünde bulundurulmalıdır (Hollanda: 150 kt/yıl ve İrlanda: 90 kt/yıl) ve toplam AB DBM kapasitesinin yaklaşık %22'sini oluşturmaktadır.

Buna karşın, dead-burned magnezya (DBM) üretiminde kuru proses yöntemi şu anda Avusturya, Yunanistan, Polonya, Slovakya ve İspanya'da kullanılmaktadır ve toplam AB DBM kapasitesinin yaklaşık %78'ini oluşturmaktadır [85, EIPPCB, 2004-2005].

Hollanda Veendam'daki fabrikada $MgCl_2$ içeren su ve dolomit ($CaO.MgO$) gibi saf ham maddelerden başlayarak kullanılan ıslak proses yöntemi bu belgede tam olarak ele alınırken, madenden çıkarılan doğal manezitten ($MgCO_3$) başlayarak dead-burned magnezya (MgO) üretiminde kullanılan kuru proses yöntemi bu belgede kapsamına dahil edilmemiştir – Çimento ve Kireç (CL) ile ilgili MET-Ref revizyonuna bakın.

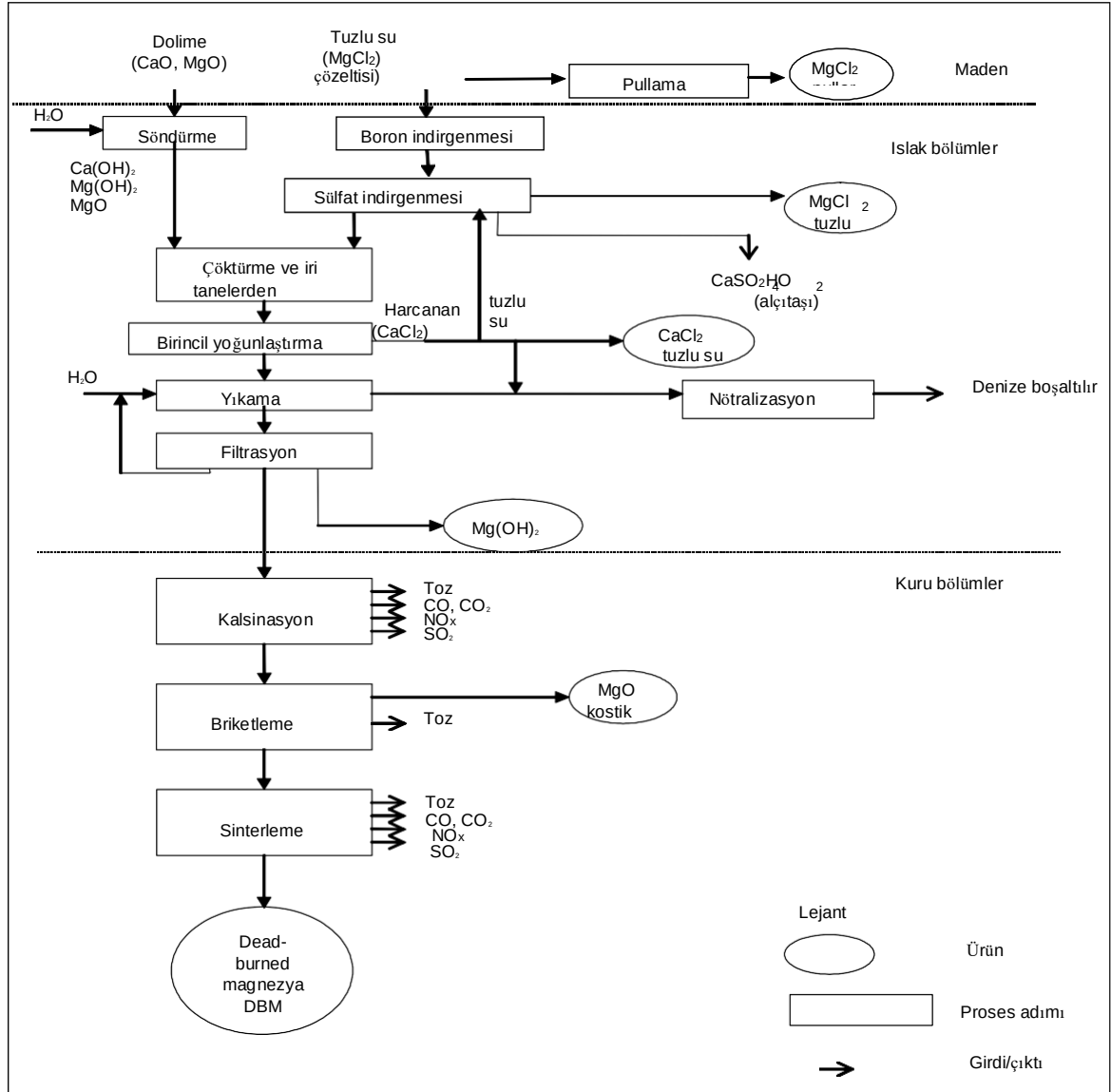
Bu durum esas olarak çoğu AB üreticisinin dead burned magnezya üretiminde uyguladığı kuru proses yönteminin kimya endüstrisi sınırları dışında maden endüstrisiyle de temel bağlantılara sahip olmasından kaynaklanmaktadır [85, EIPPCB, 2004-2005].

Şunu da ayrıca belirtmek gerekir ki, bu belgede ıslak proses yöntemiyle ilgili veri ve bilgilere dayanan magnezyum bileşikleri hakkında çıkarılan MET Sonuçlarının kuru proses yöntemi için örnek teşkil edeceği düşünülmemelidir.

7.7.2 Kullanılan endüstriyel prosesler

Yukarıda da belirtildiği üzere, bu bölümde anlatılan ıslak proses Hollanda'daki Veendam magnezyum tesisinde kullanılmaktadır. Bu tesiste, kalsiyum magnezyumlu kireç (dolime) ve magnezyum klorürlü su formundaki iki hammaddeden nihai ürün olarak dead-burned magnezya üretilmektedir. Firma magnezyum klorürü kendisi çıkardığı için dolime önemlidir.

Şekil 7.22'de Hollanda'daki Veendam magnezya tesisinde uygulanan üretim prosesinin genel şematik gösterimi yer almaktadır. Bu şema üç alana ayrılmaktadır: maden çıkarma, ıslak bölümler ve kuru bölümler.



Şekil 7.22: Hollanda'da magnezyum oksit (DBM) üretimi akış şeması [56, InfoMil, 2004]

7.7.2.1 Çözelti madenciliği

Çözelti madenciliği (şemada madencilik olarak adlandırılmıştır) tuzları yerin derinliklerinden çıkarmanın en kolay yoludur. Çözelti madenciliği, yüz ila binlerce metre derinliklerdeki deliklere erişmek amacıyla çoğunlukla petrol ve gaz doğal gaz sondaj teknikleri kullanarak yapılmaktadır. Su enjeksiyonu sonucunda tuz çözünür. Bunu sağlamak için bir muhafaza içine iki boru yerleştirilir.

Su, tek bir boruyla aşağıya pompalanır, bu sırada çözünen tuzlu su diğer kısımda yüzeye basılır (ayrıca bkz. Bölüm 2- soda külü, bu tekniklerin tuzlu su çözelti madenciliğinde uygulanması). Tuz içinde gerçekleştirilen çözelti madenciliği sonucunda tuz birikintisi tabakasının incilmesi nedeniyle oyuklar oluşur, bunlar da kimi zaman depolama kabı olarak kullanılır (ör. petrol veya doğal gaz).

7.7.2.2 Magnezyum klorür üretimi (katı)

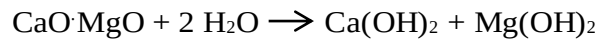
Magnezyum klorür, pullama adı verilen bir prosesle katı formda da üretilmektedir. Buharlaştırma prosesindeki yoğunlaşma suyu ağırlıkça %34 oranında magnezyum klorür içeren su yaklaşık 95°C sıcaklığa önceden ısıtılır. 170°C sıcaklıkta kaynamayla beraber tuzlu sudaki su buharlaşır ve ağırlıkça %47'lik bir soymuş çözelti elde edilir. Bu sıcak konsantre sıvı daha sonra suyla soğutulan döner bir tambur içine gönderilerek kristalizasyon yöntemiyle katı magnezyum klorür (bişofit, $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$) pulları oluşur. Evaporatöre gönderilen enerji, ısı değişimi yoluyla 240°C sıcaklıktaki termik yağdan sağlanır. Termik yağ, üç doğal gazlı fırınla ısıtılır.

7.7.2.3 DBM ve diğer Mg bileşikleri üretimi (ıslak bölümler)**7.7.2.3.1 Bor/sülfat indirgenmesi**

MgO üretiminde kullanılacak ham magnezyum klorürlü su, borun uzaklaştırılması için bir iyon değiştirici içinde işleme tabi tutulur. Bor seçici reçine, hidroklorik asitle rejenere edilir. Harcanan hidroklorik asit toplanarak atık suyu nötrleştirmek için kullanılır.

Magnezyum klorürlü sudaki sülfatı indirmek için daha sonra kalsiyum klorürlü su kullanılır. Vakumlu bant filtreye su alınarak koyulaşır ve alçıtaşı çökeltisi ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) oluşur. Yoğunlaştırıcıdan çıkan fazla akış saflaştırılmış tuzlu su olup magnezyum hidroksit çöktürme aşamasında kullanıma hazırdır. Alçıtaşı çökeltisi madenciliğin yapıldığı yere gönderilir ve oyuklar içine pompalanır.

Tuzlu suyun kükürt giderme kimyasal reaksiyonu şu şekildedir:



Sırasıyla magnezyum hidroksitin kimyasal saflığını ve sinterlenmiş magnezyum oksidin refrakterliğini artırmak için bor indirgenir. Ham magnezyum klorürlü sudaki sülfat içeriği azaltılarak prosesin daha sonraki aşamasında sinterleme kaynaklı SO_2 emisyonları azaltılır. Yüksek sinterleme sıcaklıkları mevcut olduğunda elementer kükürt emisyonlarına neden olabilir.

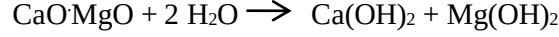
7.7.2.3.2 Saflaştırma

Bazı uygulamalarda magnezyum klorürlü suyun daha da saflaştırılması gerekir. Filtrasyonla çözünmemiş demir uzaklaştırılır. Çözünmüş demir Demir (III) çökeltisine oksitlenerek membranlı filtrasyonla ileri saflaştırma sağlanır.

7.7.2.3.3 Dolomitin söndürülmesi

Diğer hammadde olan katı dolimenin (kalsiyum oksit/magnezyum oksit) proseste kullanılabilmesi için söndürülmesi gerekir.

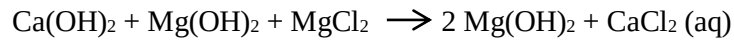
Söndürme sırasında, kalsiyum oksit bileşeni tamamen hidratlanırken magnezyumun sadece bir kısmı hidratlanır. Genel kimyasal reaksiyon şu şekildedir:



Dolomit madenciliği için Çimento ve Kireç Üretim Endüstrileri hakkındaki MET-Ref'e (CL) bakın.

7.7.2.3.4 Magnezyum hidroksitin çöktürülmesi

Sönmüş dolime, ön işleminden geçirilmiş magnezyum klorürlü (MgCl_2) suyla karıştırılır. Net kimyasal reaksiyon şu şekildedir:



Yıkama prosesi sırasında, magnezyum oksit hidratlanarak magnezyum hidroksit oluşturur. Magnezyum hidroksit çökeltisi yıkanır, filtreden geçirilir ve kalsinatörlere beslenir. Kalsiyum klorürün bir kısmı tuzlu suyun kükürtünün giderilmesi işleminde yeniden kullanılır. Diğer kısmı ise konsantre ve peletlenmiş kalsiyum klorür üretiminde kullanılır.

7.7.2.3.5 Yıkama ve yoğunlaştırma

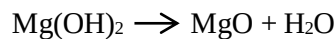
Magnezyum hidroksit katıları ve çözünmüş kalsiyum klorür içeren bulamaç karşı akımla yıkanarak klorürlerin tamamı uzaklaştırılır. Bu proses süresince, flokülen ilave edilerek magnezyum hidroksit süspansiyonunun çökme ve sıkışma davranışı iyileştirilir. Magnezyum süspansiyonunun üç vakumlu döner tamburlu filtre içinde suyu uzaklaştırılarak içinde ağırlıkça yaklaşık %54 oranında katı bulunan bir filtre çamuru oluşturulur. Harcanan tuzlu suyun bir kısmı geri dönüştürülerek kükürt giderme adımına gönderilirken diğer kısmı yıkama suyuyla birlikte atık suyu oluşturduğundan nötralize edilerek siltleşmesi önlenir.

7.7.2.4 Magnezyum bileşiklerinin üretiminde uygulanan kuru bölümler

Magnezyum bileşikleri üretiminde uygulanan kuru prosesler şunlardır: kalsinasyon, briketleme ve sinterleme.

7.7.2.4.1 Kalsinasyon

Magnezyum hidroksit filtre çamurunun bir kısmı doğrudan çok kademeli Herreshoff fırınının üstüne beslenir. Malzeme daha da kuruyarak kalsine olur ve kostik magnezyum oksidi meydana getirir. Filtre çamurunun diğer kısmı ön kurutucuya beslenir. Bunun için önceden kurutulmuş olan $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ile karıştırılır ve sıcak çıkış gazları ile dozlanarak ön kurutucuya gönderilir. Bu önden kurutulmuş magnezyum hidroksit filtre çamuru yarı yolda kalsinasyon fırınına beslenir. Bu kalsinasyon prosesi, doğal gaz/hava ile çalışan brülörler kullanılarak maksimum 1100°C'ye kadar kontrollü sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Kalsinasyon kimyasal reaksiyonu şu şekildedir:



Kostik toz üretildikten sonra briketleme bölümüne gönderilir veya kostik MgO tozu olarak satılır.

7.7.2.4.2 Briketleme

İki aşamada kostik magnezyum oksit tozu sıkıştırılarak badem şeklinde briketler elde edilir. Ön sıkıştırma sırasında kostik MgO ikinci adımda elekten geçirilen malzemeyle karıştırılır. Bu önden sıkıştırılmış malzeme ikinci adımda daha da sıkıştırılır. Daha sonra bu 'yeşil' adı verilen briketler elekten geçirilir. İnce taneli malzeme ön sıkıştırma adımına geri gönderilirken kaba taneli fraksiyon sinterleme için dikey fırına beslenir veya olduğu haliyle satılmak üzere piyasaya sürülür.

7.7.2.4.3 Sinterleme

Yeşil briketler, oval şekilli en kesiti olan bir dikey fırında sinterlenir (dead-burned). Dikey fırın gaz yakıtlı tiptedir. Ön ısıtmalı ikincil hava ile birlikte doğal gaz ve birincil hava karışımı yakılır. Yeşil briketler sürekli olarak dikey fırına beslenir. Briketler fırın içinde yavaşça çökerken yüksek sıcaklığın etkisiyle sıkışır. Fırının alt kısmında sıcak briketler ikincil havayla soğutulur. Bu önden ısıtılmış ikincil hava doğal gazın tam yanmasından sorumludur. Dikey fırında kalma süresi, bir tabla üzerinde hareket eden bir giriş olan ve ürünü fırından uzaklaştıran bir çekme çubuğuyla kontrol edilir. Yoğun ve yüksek saflıkta dead-burned magnezya üretmek için 2200°C'a varan sıcaklıklara ulaşılır. Dikey fırından çıkan ürün soğutularak silolar içinde saklanır. Ürün soğutucusundan çıkan sıcak çıkış gazlarının tozları uzaklaştırılır ve fırından çıkan çıkış gazlarıyla karıştırılır.

7.7.3 Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri

Magnezyum bileşiklerinin üretimiyle ilişkili başlıca çevresel sorunlar hava kirleticiler, su ve enerji kullanımı ve atık üretimidir.

7.7.3.1 Hammadde kullanımı ve enerji tüketimi

Bir ton dead-burned magnezya üretmek için 1,2 ton dolime ve 1,2 ton $MgCl_2$ içeren tuzlu suya ihtiyaç vardır. Madencilikte enerjinin çoğu sıkıştırma ve pompalama işlemlerine harcanır. Magnezyum bileşiklerinin üretiminde enerjinin büyük bir bölümü kalsinasyon ve sinterleme proseslerinde harcanır. Hem elektrik hem doğal gaz enerjisi tüketilir. Magnezyum oksit üretiminde genel olarak kullanılan enerji yaklaşık 11,5 GJ/ton MgO şeklindedir [56, InfoMil, 2004].

7.7.3.2 Havaya salınan emisyonlar

Havaya salınan emisyonlar çoğunlukla NO_x , CO, CO_2 , SO_2 ve magnezya içeren tozun (MgO) kalsinasyonu ve sinterlenmesi işlemlerindeki çıkış gazlarıdır. Yüksek sinterleme sıcaklığı sebebiyle tuzlar bozunmaya uğradığı için küçük miktarlarda klorür ve florür de salınır.

Havaya salınan emisyonlar pullanma kaynaklı olup kalsinasyon ve sinterlemeye kıyasla nispeten azdır. NO_x emisyonları yılda yaklaşık 1 ila 2 ton kadar, konsantrasyon ise yaklaşık 70 mg/Nm³ kadardır. CO_2 emisyonu yılda 3,5 ila 4 kt doğal gaz kullanımı sonucunda oluşmaktadır. Buharlaştıran asit (HCl) buharı yoğunlaşır, kostik soda ile nötr hale getirilir ve madencilikte enjeksiyon suyu olarak kullanılır.

7.7.3.2.1 Toz

Hollanda'daki magnezya tesisindeki toplam toz emisyonu üretilen bir ton magnezya (MgO) başına yaklaşık 0,3 kg kadardır [56, InfoMil, 2004]. Genel ortalama toz konsantrasyonu 35 mg/Nm³ olup çoğunlula yeni ESP'ler (elektrostatik ayırıcı) kaynaklıdır.

Başlıca toz emisyonu kaynakları, kalsinasyon ve sinterleme sonrası çıkış gazı emisyonlarıdır. Briketleme bölümünde, MgO toz emisyonlarını önlemek amacıyla hava toplanır. Filtreden geçirilen hava baca gövdesinden ayrı salınır. Dolime alımı ve son DBM ürününün yüklenmesi sonucunda çıkış gazlarına oranla daha düşük seviyede toz emisyonları oluşur. Burada da kayışlı konveyörden ve yükleme donanımlarından çıkan hava toplanarak toz emisyonları önlenir. Toz filtreledikten sonra hava çatı seviyesinden atmosfere salınır.

7.7.3.2.2 NO_x, CO ve CO₂

Doğal gaz ve hava yanma prosesleri sebebiyle hem kalsinasyon hem de sinterleme sırasında azot oksit ve karbon oksit emisyonları oluşmaktadır. Doğal gazın yaklaşık 2 kg CO₂/Nm³'lük karbon içeriği de CO₂ emisyonlarına katkıda bulunmaktadır.

7.7.3.2.3 SO₂, Cl⁻ ve F⁻

Yüksek sinterleme sıcaklığı nedeniyle, kalan klorür, sülfat ve florür tuzları bile buharlaşmakta veya ayrışarak uçucu bileşenlere dönüşmektedir. Bu uçucu bileşenlerin bir kısmı dikey fırının üstünde veya yıkayıcıdan önce çıkış gazı kanalı içinde yoğunlaşır.

7.7.3.2.4 Kalsinasyon ve sinterleme

2002 yılında Hollanda'daki magnezya tesisinde kalsinasyon fırınları ve sinterleme fırınlarından kaynaklanan gösterge niteliğindeki emisyonlar ayrı olarak verilmiştir çünkü her biri ayrı bir baca gövdesinden salınmaktadır [56, InfoMil, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005].

Kalsinasyon fırınlarının çıkış gazı emisyonları (üretilen her bir ton Mg başına kg):

- SO₂ mevcut değil
- CO 2 – 9
- NO_x 0.1 – 0.4

Sinterleme fırınlarının çıkış gazı emisyonları (üretilen her bir ton Mg başına kg):

- SO₂ 0.6
- CO 1,5 – 5,5
- NO_x 2.0 – 4.0

Kalsinasyon ve sinterleme işlemlerinden kaynaklanan toplam gösterge niteliğindeki NO_x emisyonu 2,1 – 4,4 kg NO_x (NO₂ formunda)/t MgO şeklindedir, ancak Standart Performans Oranına (PSR 2005) göre, NO_x'in proses emisyonu üretilen her bir ton MgO başına 5,2 kg NO₂ seviyesinin daha üstündedir [85, EIPPCB, 2004-2005].

Kalsinasyon ve sinterleme için toplam gösterge niteliğindeki CO emisyonu 3,5 – 14,5

kg CO/t MgO şeklindedir. Kalsinasyon ve sinterleme için toplam gösterge niteliğindeki

CO₂ emisyonu: 570 kg/ton MgO şeklindedir.

7.7.3.3 Suya salınan emisyonlar

Yılda yaklaşık 3 milyon m³ atık su (aşağıya bakın) Hollanda'daki Ems-Dollard haliçindeki yüzey sularına bir boru hattıyla tahliye edilmektedir. Bunun çoğu, magnezyum hidroksit yoğunlaştırıcıdan çıkan harcanmış kalsiyum klorürlü sudur.

Diğer akışlar, magnezyum klorürün saflaştırılması, bor/sülfat indirgenmesi ve magnezyum hidroksit yıkama prosesinden çıkan harcanmış yıkama suyundan gelmektedir. Atık su, Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺, Na⁺, Cl⁻, SO²⁻, B³⁺ ve krom ve çinko bakımından analiz edilir. Bu maddeler kullanılan hammaddeler, dolime (Cr ve Zn) ve magnezyum klorürlü sudan (diğer elementler) gelmektedir. Askıdaki katı maddelerin içeriği genelde 0,01 kg/m³'ün altındadır.

2002 yılı için Hollanda'daki magnezya tesisindeki ortalama konsantrasyon ve debiye göre yıllık ortalama konsantrasyon ve yıllık ortalama yük değerleri Tablo 7.48'de verilmiştir.

	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ⁴ ²⁻	B ³⁺	Cr	Zn
Kons. mg/l							2,5	0,064	0,032
Yük kg/yıl								213,5	105,5
Kons. g/l	0,33	21,11	0,54	2,21	41,99	0,35			
Yük ton/yıl	1099	70285	1785	7359	139807	1163	8,6		
Not: 2002 yılında, Hollanda'daki magnezya tesisinden yılda 3329400 m ³ boşaltım gerçekleşmiş, bunun 340000 m ³ kadarı komşu firmadan gelmiştir. Yılda yaklaşık 3 milyon m ³ 'lük MgO üretiminden çıkan atık su yükü ve yıllık 155 kt kapasiteli MgO tesisi olduğu göz önünde bulundurulduğunda (yukarıdaki 7.7.1.2. Bölüme bakın) her 1 ton ürün başına boşaltılan özgül atık su yükü ~20 m ³ /t MgO şeklindedir.									

Tablo 7.48: Suya salınan emisyonlar – ortalama konsantrasyonlar ve yıllık ortalama yük (Hollanda) [56, InfoMil, 2004]

7.7.3.4 Katı atıklar

Kükürt giderme işleminden çıkan alçıtaşı (yılda 3200 ton) MgCl₂ oyuklarına boşaltılmaktadır. 2002 yılında, madencilik ve magnezyum bileşikler üretiminden kaynaklı tehlikeli atıkların miktarı 7,8 ton olup nispeten küçüktür. Yıkayıcıda harcanan sıvı yoğunlaştırılıp santrifüjlenerek katı malzeme elde edilmekte ve bu malzeme büyük çuvalarda saklanmaktadır. Florür (F) konsantrasyonuna rağmen (dolimede bulunan) atık olarak bertaraf edilebilir. Hollanda'daki Veendam magnezya tesisi yönetimi, yıllık yaklaşık 700 ton'luk bir akışın arıtılması konusunda diğer uygulamaları da araştırmaktadır. Tehlikeli olmayan atık ağırlıklı olarak 10,3 ton dolime atığından oluşmaktadır. Diğer ürün akışları tesis içinde yeniden kullanılmakta veya yan ürün olarak satılmaktadır, bkz. Şekil 7.22.

7.7.4 Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler

Giriş: Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler – bkz. Bölüm 7.1.4

7.7.4.1 Toz emisyonlarını azaltma teknikleri

Tanım

Kalsinasyon, briketleme ve sinterleme işlemlerinde kullanılan azaltma teknikleri aşağıda anlatılmaktadır.

Kalsinasyon

MgO dahil kalsinasyon fırınından çıkan sıcak çıkış gazı, magnezyum hidroksit ön kurutucusunda filtre çamurundaki suyu buharlaştırmak için kullanılır. Ön kurutucudan sonra bir siklonla çıkış gazlarındaki katı toz partikülleri ayrılır ve kalsinasyon fırınına geri gönderilir. Daha sonra ince taneli tozlar elektrostatik ayırıcıda (ESP) yakalanır. Temizlenen çıkış gazı baca gövdesinden atmosfere salınır. Ayrılan toz torba filtreye gönderilir ve yarı yolda kalsinasyon fırınına geri beslenir. Elektrostatik ayırıcılar yerine yenileri konur ve böylece kalsinasyon fırını çıkış gazlarındaki tozun yaklaşık %99'unu uzaklaştırabilir.

Briketleme

Briketleme bölümündeki pek çok yerde hava toplanarak tozun üretim alanına salınması önlenmektedir. Bu egzoz gazı bir torba filtreyle temizlenmektedir. Ayrılan toz briketleme bölümüne geri dönerken temizlenen hava baca gövdesinden ayrı olarak salınır.

Sinterleme

Yanma gazları dikey fırından çıkış gazı kanalının üstünden çıkar. Sıcak çıkış gazları üç adımda arıtılır. Birincisi, daha büyük toz partikülleri bir hat sonlandırıcı içine ayrılır. Daha sonra ise daha küçük partiküller bir siklon içinde ayrılır. Bu 'dikey fırın tozu' adı verilen toz prosese geri beslenebilir veya toplanıp satılabilir. Sonraki temizleme adımında HCl ve SO₂ ile birlikte aynı zamanda uçucu madde ve tozları da uzaklaştıran bir venturi yıkayıcı kullanılır. Bunu gerçekleştirmek için venturi yıkayıcı içine su enjekte edilir, ardından gazlara yeniden sirkülasyon yıkayıcı sıvısı püskürtülür. Su buharına doymuş arıtılmış çıkış gazı bir buğu çözücünden geçirilir ve ürün soğutucunun sıcak havasıyla karıştırılır. Bu birleştirilmiş akış, dikey fırının baca gövdesinden atmosfere salınır.

Elde edilen çevresel faydalar

Magnezyum bileşikleri üretiminden kaynaklı toz emisyonları için kullanılan azaltma teknikleri, atmosfere salınan MgO tozu miktarının azaltılmasını sağlar.

Çapraz ortam etkileri

Bu tekniğin uygulanmasının herhangi bir yan etkisi veya dezavantajı yoktur.

İşletim verileri

Kalsinasyon bölümünde, ayda ortalama <35 mg/Nm³ konsantrasyona ulaşılmaktadır. Sinterleme bölümünde, toz emisyonları yaklaşık 115 mg/Nm³ seviyesine indirilmektedir. SO₂ emisyonlarını azaltmak üzerine yapılan ek araştırmalarda toz emisyonlarını yaklaşık 50 mg/Nm³ seviyesine indirmeye odaklanılmaktadır.

Uygulanabilirlik

Dead-burned magnezya üreten tüm tesislerde uygulanabilir.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç

Çevrenin korunması.

Örnek tesisler

Hollanda, Veendam'daki dead-burned magnezya tesisi.

Referans literatür

[56, InfoMil, 2004].

7.7.4.2 Sinterlemeden kaynaklı SO₂ emisyonlarını azaltma teknikleri

Tanım

Yukarıdaki Sonraki Bölüm 7.7.4.1'de anlatıldığı üzere, üçüncü temizleme adımında HCl ve SO₂ ile birlikte aynı zamanda uçucu madde ve tozları da uzaklaştıran bir venturi yıkayıcı kullanılır. Bunu gerçekleştirmek için venturi yıkayıcı içine su enjekte edilir, ardından gazlara yeniden sirkülasyon yıkayıcı sıvısı püskürtülür. Su buharına doymuş arıtılmış çıkış gazı bir buğu çözücünden geçirilir ve ürün soğutucunun sıcak havasıyla karıştırılır. Bu birleştirilmiş akış, dikey fırının baca gövdesinden atmosfere salınır.

Elde edilen çevresel faydalar

Atmofere salınan SO₂ emisyonlarının azaltılması.

Çapraz ortam etkileri

Bu tekniğin uygulanmasının herhangi bir yan etkisi veya dezavantajı yoktur.

İşletim verileri

Sinterleme dikey fırınlarından sonraki venturi yıkayıcılarda da SO₂ uzaklaştırılmaktadır ancak sadece %20 oranındadır. SO₂ miktarını <200 mg/Nm³ altına indirmenin teknik ve ekonomik açıdan uygulanabilir olup olmadığı konusunda araştırmalar sürmektedir.

Uygulanabilirlik

Dead-burned magnezya üreten tüm tesislerde uygulanabilir.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç Çevrenin korunması.

Örnek tesisler

Hollanda, Veendam'daki dead-burned magnezya tesisi.

Referans literatür

[56, InfoMil, 2004].

7.7.4.3 NO_x and CO emisyonlarını azaltma teknikleri

Tanım

Pullama, kalsinasyon ve sinterleme işlemlerinde kullanılan azaltma teknikleri aşağıda anlatılmaktadır.

Pullama

Pullama işleminden kaynaklanan NO_x emisyonları, gaz yakıtlı fırındaki brülör yerine NO_x değeri düşük brülör kullanılarak azaltılmaktadır.

Kalsinasyon

Kalsinasyon fırınlarında brülör regülasyonu standart bir prosedürdür. Optimal olmayan yanma koşulları nedeniyle kalsinatörlerden kaynaklı CO emisyonları yüksektir. Yeni ekipmanlarla, hava/gaz oranını akışa göre regüle ederek yanma verimi artırılacak ve CO emisyonu düşürülecektir [56, InfoMil, 2004].

Sinterleme

1990'ların sonlarında yapılan bir değerlendirme çalışmasında, sinterleme fırınlarından çıkan yanma gazları için NO_x uzaklaştırma tekniği olarak SCR (seçici katalitik indirgeme) tekniğinin kullanılmasının teknik ve ekonomik açıdan oldukça belirsiz olduğu tespit edilmiştir. Bu da esas olarak katalizörün yaşam ömrünün belirsiz olması ve çıkış gazlarının güçlü kirletici yapısından kaynaklanmaktadır [56, InfoMil, 2004]. Sinerlemede kullanılan dikey fırınlardan kaynaklanan NO_x ve CO emisyonları da haliyle prosese entegre önlemlerle azaltılmaktadır. İkincil fazla hava miktarı azaltılarak stokiyometrik yanma koşulları sağlanmaktadır. İkincil fazla hava, fırından çıkan sıcak ürünü soğutmak için kullanılmaktadır. Bu nedenle, sıcaklıktaki düşüş ekstra su enjeksiyonuyla dengelenmelidir. Beraberindeki CO emisyonu, brülörlerin derinliği değiştirilerek azaltılabilir [56, InfoMil, 2004].

Elde edilen çevresel faydalar

Atmosfere salınan NO_x ve CO emisyonlarının büyük ölçüde azaltılması.

Çapraz ortam etkileri

Herhangi bir bilgi gönderilmedi.

İşletim verileri

Sinterleme bölümünde, CO emisyonu üretilen bir ton MgO başına 1,5- 5,5 kg, NO_x emisyonu ise üretilen bir ton MgO başına 2 - 4 kg şeklindedir. Bkz. Bölüm 7.7.3.2.4.

Kalsinasyon ve sinterleme için toplam gösterge niteliğindeki NO_x emisyonu 2,1 – 4,4 kg NNO_x (NO₂ formunda)/t MgO şeklindedir. Kalsinasyon ve sinterleme için toplam gösterge niteliğindeki CO emisyonu 3,5 – 14,5 kg CO/t MgO şeklindedir.

Uygulanabilirlik

Dead-burned magnezya üreten tüm tesislerde uygulanabilir.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç Çevrenin korunması.

Örnek tesisler

Hollanda, Veendam'daki dead-burned magnezya tesisi.

Referans literatür

[56, InfoMil, 2004].

7.7.5 Magnezyum Bileşiklerinin Üretimi için Mevcut En İyi Teknikler

MET Bölümü ve içeriğinin anlaşılmasıyla ilgili genel bilgiler için Bölüm 7.1.5'e bakın.

Magnezyum bileşikleriyle ilgili varılan MET Sonuçları prensip olarak MgCl₂ içeren tuzlu su ve dolomitten başlanarak dead-burned magnezya üretilmesiyle ilişkili olup üç gruba ayrılmıştır: ıslak ve kuru prosesler hakkında varılan ortak sonuç, ıslak proses aşamasıyla ilgili varılan sonuçlar ve kuru proses aşamasıyla ilgili varılan sonuçlar şeklinde olup aşağıda açıklanmaktadır.

MgCl₂ içeren tuzlu su ve dolomitten başlayarak dead-burned magnezya (MgO) üretiminde uygulanan ıslak ve kuru proses aşamaları için MET:

Dead-burned magnezya prosesini optimize ederek hammadde ve enerji tüketimini şu seviyelerde tutmak – bkz. Bölüm 7.7.3.1.

- Üretilen her bir ton DBM (MgO) başına 1,2 ton MgCl₂
- Üretilen her bir ton DBM (MgO) başına 1,2 ton dolime
- Üretilen her bir ton DBM (MgO) başına 11,5 GJ enerji

MgCl₂ içeren tuzlu su ve dolomitten başlayarak dead-burned magnezya üretiminde uygulanan ıslak proses aşaması için MET:

1. Islak proses aşamasında boşaltılan atık suyun genel hacminin üretilen her bir ton MgO başına 20 m³ atık su altında tutulması, klorür içeriğinin her bir litre atık su başına 42 g Cl⁻ altında olması, diğerleri arasından hammaddelerin (MgCl₂ içeren tuzlu su ve dolime) saflığının ve proseste kullanılan ham MgCl₂ içeren tuzlu suyun saflığının kontrol edilmesi (bkz. Bölüm 7.7.1.2 ve 7.7.3.3).
2. MgCl₂ içeren tuzlu suyun kükürdünün giderilmesi prosesinin kontrol edilmesi ve ham MgCl₂ içeren tuzlu su oyuklarındaki alçıtaşının (CaSO₄.2H₂O) bertaraf edilmesiyle katı atık miktarının azaltılması (bkz. Bölüm 7.7.3.4).

MgCl₂ içeren tuzlu su ve dolomitten başlayarak dead-burned magnezya üretiminde uygulanan kuru proses aşaması için MET:

1. Siklon ve elektrostatik ayırıcı (kalsinasyon adımı), torba filtre (briketleme adımı), hat sonlandırıcı gibi toz azaltma tekniklerini bir arada kullanarak ve ardından bir siklon ve ıslak venturi yıkayıcı (sinterleme adımı) kullanarak havaya salınan toz emisyonlarının üretilen her bir ton dead-burned magnezya (MgO formunda) başına 0,3 kg toz yani <35 mg/Nm³ eşdeğeri seviyesine indirilmesi, bkz. Bölüm 7.7.3.2.1 ve 7.7.4.1.
2. Aynı zamanda uçucu HCl maddeleri ve tozun da uzaklaştırılmasını sağlayan bir venturi yıkayıcı kullanarak üretilen sinterleme fırını bölümündeki SO₂ emisyonlarının üretilen her bir ton dead-burned magnezya (MgO formunda) başına 0,6 kg SO₂ seviyesinin altına indirilmesi (bkz. Bölüm 7.7.3.2.4 ve 7.7.4.2).
3. Prosese entegre yöntemler kullanılarak NO_x and CO emisyonlarının üretilen her bir ton MgO başına sırasıyla 2,1 – 4,4 kg NO_x (NO₂ formunda) ve 3,5- 14,5 kg seviyelerine indirilmesi (bkz. Bölüm 7.7.3.2.4 ve 7.7.4.3, bunun için aşağıdaki önlemlerin uygulanması:
 - Pullama bölümündeki gazlı fırında NO_x içeriği düşük bir brülör kullanılması
 - Kalsinasyon bölümünde akışa göre hava/gaz oranı ayarlanarak brülörün regüle edilmesi
 - İkincil fazla hava miktarı azaltılıp yanma şartlarının optimum hale getirilmesi ve sinterleme bölümünde brülör derinliğinin değiştirilmesi.

7.8 Sodyum silikat

7.8.1 Genel Bilgiler

7.8.1.1 Giriş

Sodyum silikatlar katı formunda (su camı katısı) veya suda çözelti formunda (su camı çözeltisi) kullanılmaktadır. 1:4 aralığında $\text{SiO}_2\text{:Na}_2\text{O}$ molar oranı ile karakterize edilirler. Molar oranları düşük (ör. 1) olan sodyum silikatlar deterjanlarda çözelti olarak kullanılırken (ör. bulaşık makinesi) orta orana sahip sodyum silikatlar (ör. 2) zeolit hammaddesi olarak, yüksek orana sahip sodyum silikatlar (ör. 2,5'in üzerinde) ise amorf sentetik silika üretiminde kullanılmaktadır [6, CEFIC, 2002].

Soda külü ile silika arasındaki oran değiştirilerek soda külü (Na_2CO_3) ve silika (SiO_2) reaksiyonundan çok çeşitli türevler elde edilmektedir.

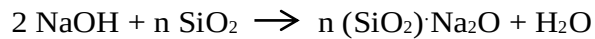
Katı sodyum silikat isteniyorsa cam üretimine çok benzer bir proses kullanılır (Cam Üretim Endüstrisi hakkındaki MET-Ref'e bakın), seçilen kum ve soda külü arasında 1100°C 'nin üzerinde yüksek sıcaklıkta bir reaksiyon gerçekleşir; aşağıda denklemi verilen reaksiyon sonucunda eriyik su camı oluşur:



Reaktör fırın sürekli veya kesikli modda çalışır. Hammadde karışımı, doğal gaz/yakıt brülörleriyle genellikle 1100°C 'de tutulan bir eriyik su camı sıvı havuzu içine beslenir. Eriyik cam suyu bir kayışlı soğutucu üzerine gönderilerek orada soğur/katılaşır ancak suda çözündürülerek su camı çözeltisi elde edilebilir ve filtrasyonla arıtılarak gönderilebilir.

Hava emisyonlarında reaksiyon fırınından kaynaklı baca gazı ve toz emisyonları önemli sorunlardır. Ayrıca hammadde kullanımı (kum, soda külü) kaynaklı tozun da dikkate alınması gerekmektedir. Bu proseste ciddi miktarlarda atık su ve katı atık oluşmaz ancak sıvı yakıt ve doğal gaz tüketimi önemlidir [6, CEFIC, 2002].

Bazı prosesler, seçilen kum ve sodyum hidroksit kullanılarak sulu fazda gerçekleştirilir, daha sonra doğrudan çözelti içinde sodyum silikat elde edilir:



Silikat çözeltileri mineral asitlerle işlenerek çökertilmiş silika ve silika jel gibi çeşitli amorf silikalar üretilebilir (sentetik amorf silika hakkındaki 5. Bölüme bakın).

7.8.1.2 AB-15 ülkelerindeki cam üretim endüstrisi hakkında genel bilgiler

Ayrıca 'özel cam' sektörünün de ele alındığı Cam Üretim Endüstrisi hakkındaki MET-Ref'te Avrupa Birliğinde (AB-15) sodyum silikat (katı su camı) üreticileri, üretim kapasiteleri ve üretimde kullanılan teknikler yer almaktadır.

Avrupa Birliğinde (AB-15), 1997 yılında 560000 ton katı su camı üretildiği kayıtlara geçmiş olup, kapasitelerin yılda 600000 ton olduğu tahmin edilmektedir. Katı su camı, Almanya, İngiltere, Hollanda, Fransa, Finlandiya, Portekiz ve İspanya'da üretilmektedir. Sodyum silikat fırınlarının kapasitesi günde 40 ila 350 ton arasında değişiklik göstermekte ve Avrupa'da başka fırın düzenleri kullanılmasına rağmen çoğunlukla yandan yakmalı rejeneratif veya reküperatif tanklı fırınlar kullanılmaktadır.

2 – 2,5 aralığındaki molar oranlarda, su camları doğrudan basınç altında kum ve sodyum hidroksit eritilerek (hidrotermal prosedür) üretilmektedir. AB-15 ülkelerindeki su camının yaklaşık %20 – 30'u hidrotermal prosesle üretilmektedir; bu süreçte kum doğrudan sodyum hidroksit içinde çözündürülerek tek adımda kristal silikat çözeltisi elde edilmektedir. Reaksiyon, agresif koşullara dayanacak şekilde özel olarak tasarlanmış otoklavlar içinde gerçekleşmektedir. Filtrasyon sonrasında %48 oranında katı içeren ve ağırlık oranı 2,0 olan bir sodyum silikat çözeltisi şeklinde ürün elde edilir, ayrıca aşağıdaki Şekil 7.23 ve Şekil 7.8.3.6 'ya bakın.

Son olarak, potasyum silikatın fırında veya hidrotermal prosesle sodyum tuzu (karbonat veya hidroksit) eşdeğer potasyum tuzuyla değiştirilerek kum ile reaksiyonundan da elde edilebileceği göz önünde bulundurulmalıdır.

7.8.1.3 Avrupa'daki sodyum silikat kullanım alanları ve üreticileri

Sodyum silikatlar çoğunlukla deterjan üretiminde kullanılmaktadır. Ayrıca, silisik asit üretiminde temel ürün olarak, kauçuk ve plastiklerde katkı maddeleri olarak ve petrokimya endüstrisinde kraking katalizörleri olarak büyük hacimlerde kullanılırlar. Ayrıca, tutkal üretiminde zeolit, kizelgel ve tuzlu su sentezinde, sulu renkli boyalarda bağlayıcı ajan olarak, cevher yüzdürme, seramik, çimento ve döküm endüstrilerinde, su arıtma işlemlerinde flokülen olarak ve toprağın kimyasal olarak katılaştırılması işlemlerinde kullanılmaktadır.

Önümüzdeki birkaç yıl içinde ihtiyaç duyulan üretim hacmi önemli bir artış gösterecektir çünkü araba lastiği üretiminde sodyum silikat ihtiyacı artmaktadır. Sodyum silikatın araba lastiği üretiminde kullanılması sonucunda yuvarlanma direnci sürtünmesi %5 oranında azaldığından, araba ve kamyonlardaki yakıt ihtiyacı azalmaktadır.

Potasyum su camı çözeltileri çoğunlukla kaynak elektrotları kapakları üretiminde, ekran lambalarında floresan malzeme için bağlayıcı ajan olarak, tuğla ve duvarların empenye edilmesi işlemlerinde ve aşınmalarda bağlayıcı ajan olarak kullanılmaktadır. Bir diğer önemli uygulama alanı ise kâğıt geri dönüşümüdür. 'Mürekkap giderme' prosesinde, sıvı su camı pH değerlerini stabil hale getirmek amacıyla kullanılır.

Verilen verilere göre [43, UBA- Almanya, 2001], Almanya'daki sodyum silikat tedarikçileri Avrupa'daki örnek üreticiler olarak aşağıdaki Tablo 7.49 'da verilmiştir.

Almanya'daki sodyum silikat tesisleri	Ürün kategorisi	Tesis kapasitesi
Wurzen	Katı cam/solüsyon	Almanya'daki kapasite yılda yak. 350000 ton (SiO ₂ formunda katı cam)
Düsseldorf	Katı cam/solüsyon	
Ludwigshafen	Katı cam/solüsyon	

Tablo 7.49: Almanya'daki sodyum silikat tesislerinin yerleri ve kapasiteleri
[43, UBA- Almanya, 2001]

Bu kapasite, katı cam üretim hacmi referans alınarak hesaplanmıştır. Bir kısmı katı halde doğrudan satılırken diğer kısmı çözündürüldükten sonra sıvı cam şeklinde satılır. Bazı küçük ölçekli sıvı cam tedarikçileri ekonomik nedenlerden dolayı katı cam imal etmemektedir ancak yurt dışından katı cam satın almaktadır. Çevresel etkilerin değerlendirilebilmesi için üretim tesisindeki özel şartlar dikkate alınmalıdır, bu nedenle çözelti tedarikçileri Almanya'daki çevresel düzenlemeler kapsamına dahil değildir ve bu nedenle Tablo 7.49'a dahil edilmemiştir.

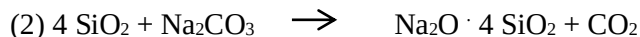
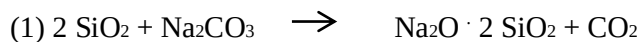
Almanya 2001 verileriyle karşılaştırıldığında, 1995 yılında Batı Avrupa'da toplam 757000 ton alkali silikat üretildiği, bunun 704000 ton kadarının 13 CEES (Avrupa silikat üreticileri) üyesi üretim tesislerinde üretildiği, 3,3 ağırlık oranına sahip 260000 ton fırın topağı, 3,3 ağırlık oranına sahip 300000 ton fırın likörü, 2,0 ağırlık oranına sahip 91000 ton hidrotermal likör, 2,0 ağırlık oranına sahip 15000 ton sprey tozu ve 38000 ton metasilikat pentahidrat üretildiği kayda geçmiştir [116, M. Fawer, 1996], ayrıca aşağıdaki Şekil 7.23 'e bakın.

7.8.2 Uygulamalı proses ve teknikler

Sodyum silikatların kimyasal ve fiziksel temeli aşağıda gösterilmiştir.

7.8.2.1 Kimyasal reaksiyonlar

Sodyum silikat üretiminde kullanılan temel proses yöntemi, çoğu durumda 1300 – 1500°C sıcaklıktaki fırınlarda yüksek saflıktaki kuvars kumu ile soda külünün eritilmesi şeklindedir. Proses reaksiyonlarının stokiyometrisini gösteren denklemler aşağıda verilmiştir:



Denklemlerde de görüldüğü üzere, soda ile kum arasındaki molar oranlar farklılık gösterebilmektedir. Farklı molar oranlara sahip ürünlerin özellikleri farklılık gösterdiğinden, çeşitli uygulamalarda kullanılabilir.

Genel ayrım katı silikat ve sıvı silikat çözeltileri şekilde yapılmıştır. Silikatlar, eriyik soda ile kumun katılaştırılmasıyla üretilen katı camlardır. Suda çözünmüş camlar ise sıvı camlardır. Önemli teknik saflıktaki sodyum silikatların molar oranları 1 mol Na₂O başına 2 – 4 mol SiO₂ aralığındadır. Ticari ürünlerin çoğu, yaklaşık 3,3 molar oranla katı silikatlar kullanılarak üretilen konsantre su camı çözeltisidir.

1 – 1,5 mol Na₂O başına 1 mol SiO₂ molar orana sahip sodyum silikatlar da mevcuttur. Bu ürünler daha az öneme sahiptir ve susuz kristal veya hidrat formunda satılır. Silikatlar genellikle hammaddelerine (potasyum veya sodyum) ya da Me₂O'nun ağırlıkça %'si başına SiO₂'nin ağırlıkça %'si şeklinde oranlarına göre sınıflandırılırlar. Ağırlık oranından daha önemli olan şey, molar orandır ve sodyum silikatın ağırlık oranı 1,032 ile çarpılarak elde edilir. SiO₂/Na₂O molar oranı çeşitli sodyum silikatların özelliklerini belirler.

7.8.2.2 Çeşitli sodyum silikat kaliteleri

7.8.2.2.1 SiO₂/Na₂O ≥ 2 molar oranına sahip susuz sodyum silikatlar

Susuz silikatlar şeffaf cam parçalarıdır. Şekilleri katılaştırdıkları kaba göre belirlenir. Renkleri Fe²⁺ iyonlarına bağlı olarak mavi- yeşilin farklı tonlarında, Fe³⁺ iyonlarına bağlı olarak sarı - kahverenginin farklı tonlarında olabilir. Katı cam, saf kum esaslı olarak üretilir. Genellikle ticari sodyum silikat camlar stokiyometrik bileşikler değildir. Genellikle ortalama bir SiO₂/Na₂O molar oranına sahip oldukları için çözeltileri stabildir. Tablo 7.50 'de SiO₂/Na₂O ≥ 2 molar orana sahip ticari sodyum silikat camlar gösterilmektedir.

Kalite	Ağırlıkça % SiO ₂	Ağırlıkça % Na ₂ O	Ağırlık/molar oran	
Yüksek silikat içeriğine sahip doğal cam	80	20	3,8 – 4,0	3,9 – 4,1
'Doğal cam'	77	23	3,3 – 3,4	3,4 – 3,5
'Alkali doğal cam'	67	33	2,0 – 2,1	2,1 – 2,2

Tablo 7.50: SiO₂/Na₂O ≥ 2 molar orana sahip tipik ticari sodyum silikat katı camlar [43, UBA-Almanya, 2001]

$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} \geq 3$ molar orana sahip sodyum silikatlar ortam sıcaklığında sudan zor etkilenir. $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2$ molar orana sahip sodyum silikatlar belli bir ölçüye kadar higroskopiktir ve nemli ortamda depolandığında birbirine yapışır. Çözeltinin kaynama sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta kolay çözünebilirler. Çözünme prosesini hızlandırmak için genellikle $150 - 160^\circ\text{C}$ sıcaklıklar kullanılır.

7.8.2.2.2 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} \geq 2$ molar oranına sahip su camı çözeltileri

$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} \geq 2$ molar oranına sahip sodyum silikat çözeltileri renksiz, şeffaf, daha fazla ya da daha az viskozdur. $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar oranında, sabit silisit asit konsantrasyonunda, konsantrasyonla birlikte viskozite de artmaktadır. Kritik konsantrasyon noktasını geçtikten sonra konsantrasyon arttığında viskozite de anlamlı derecede artmaktadır. Her molar oran için bir maksimum konsantrasyon değeri vardır. Maksimum konsantrasyon aşıldıktan sonra çözelti teknik işleme bakımından çok viskoz hale gelir veya stabilliğini yitirir.

Tablo 7.51'de Almanya'daki ticari su camı çözeltilerinin fiziksel bileşimi hakkında bilgiler yer almaktadır.

Kalite	20°C'deki yoğunluk kg/m^3	Ağırlıkça $\text{SiO}_2\%$	Ağırlıkça $\text{Na}_2\text{O}\%$	Ağırlıkça su camı $\%$	Ağırlık/mol oranı		20°C'deki viskozite mPa	20°C'deki pH
HK 30	1255 – 1270	21,8 – 23,2	5,6 – 6,0	27,4 – 29,2	3,70 – 3,90	3,82 – 4,02	10 – 30	10,8
Su camı 37/40	1345 – 1355	26,6 – 27,0	7,8 – 8,2	34,4 – 35,2	3,30 – 3,40	3,40 – 3,51	50 – 100	11,4
Almanya 58/60	1690 – 1710	36,0 – 37,0	17,8 – 18,4	53,8 – 55,4	2,06 – 2,12	2,06 – 2,12	~60000	12,2

Tablo 7.51: Ticari sodyum silikat çözeltilerine ait fiziksel veriler [43, UBA- Almanya, 2001]

Tüm su camı çözeltileri alkali reaksiyonlar verir ($\text{pH} > 10,6$). Seyreltme pH değerini düşürür, örneğin 37/40 kalitedeki su camının ağırlıkça %1'lik bir çözeltiye seyreltilmesi, pH değerinin 11,4'ten 10,7'ye düşmesine neden olur. Ağırlıkça %35 konsantrasyona sahip 37/40 sıvı sodyum silikat

Almanya'daki en yüksek hacimli sıvı su camı ürünüdür.

7.8.2.2.3 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} \leq 1$ molar oranına sahip sodyum silikatlar

Bu ürünler, susuz sodyum silikatlar ve kristal suyu içeren sodyum silikatlar olarak iki gruba ayrılmıştır. Bu türde teknik öneme sahip tek ürün olan susuz sodyum silikat Na_2SiO_3 , 1:1 kum ve soda molar oranıyla üretilir. Sodyum metasilikat, kolay kristalleşen ve suda kolay çözünen bir üründür.

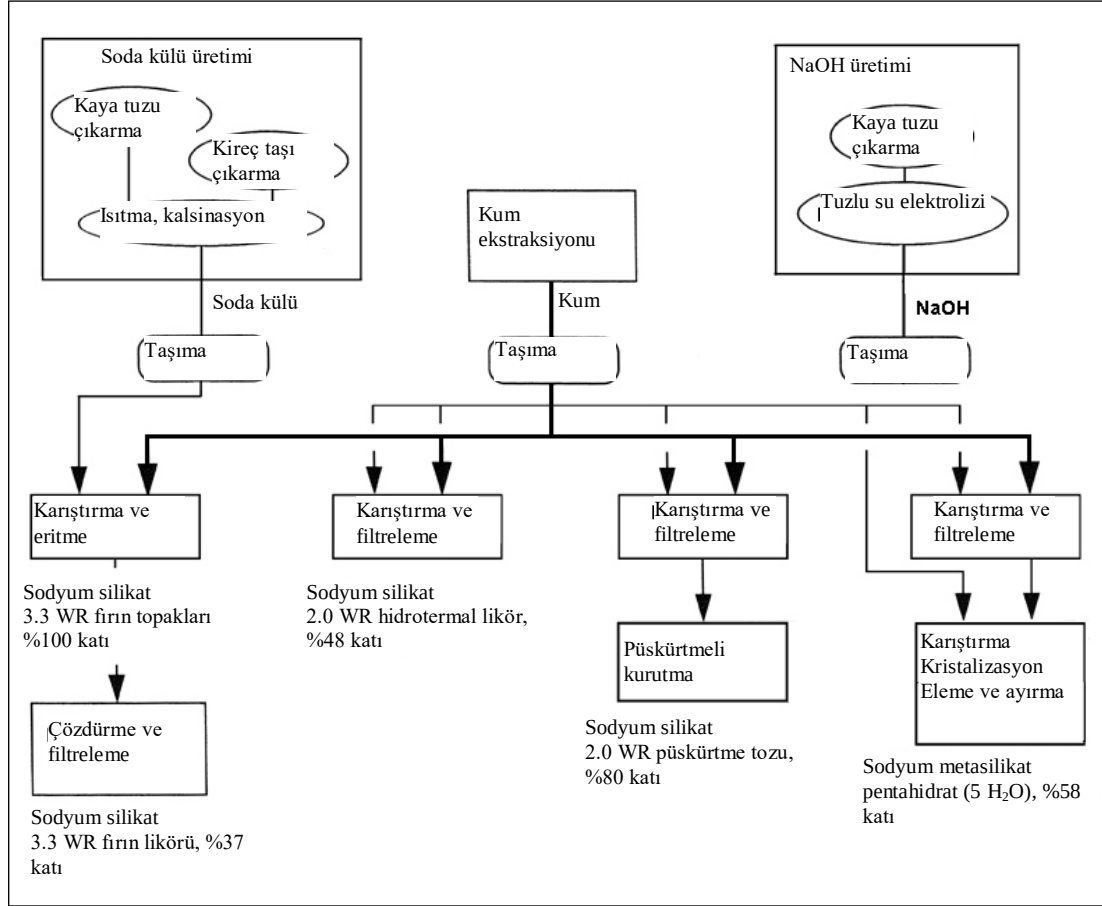
$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} < 1$ molar orana sahip ürünler içinde teknik açıdan öneme sahip çok sayıda kristal suyu içeren sodyum silikat mevcuttur, ör, metasilikat asidin hidratları $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, burada $x = 4, 5, 7$ veya 8 olmaktadır.

Kristal suyu içeren sodyum silikatlar, su camlar sodyum hidroksit ile veya sodyum metasilikat su ile karıştırılarak, gerekli miktarda kristal suyu ilave edilerek ve aşı kristalleri yardımıyla kristalize edilerek üretilir.

7.8.2.3 Üretim prosedürleri

7.8.2.3.1 Genel bilgiler

Sodyum silikat endüstrisinde uygulanan başlıca prosedürleri daha iyi örneklendirmek amacıyla, Şekil 7.23'te dört farklı sodyum silikatın üretimine ilişkin akış şeması gösterilmektedir [116, M. Fawer, 1996]:



Şekil 7.23: Dört farklı sodyum silikatın üretimine ilişkin akış şeması [116, M. Fawer, 1996]

7. Bölüm prensip olarak 'örnek niteliğindeki seçilmiş' LVIC-S ürünleriyle ilgili olduğundan, bu belgede özellikle fırın topakları ve fırın likörü (ağırlık oranı 3,3) üretimi olmak üzere eritme prosesi yöntemiyle büyük hacimli sodyum silikat üretiminde uygulanan tekniklere odaklanılması uygun görülmüştür.

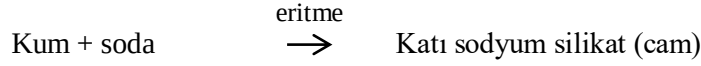
Hidrotermal proses yöntemiyle sodyum silikat (ağırlık oranı 2,0) likörü üretimi 7.8.1.2. Bölümde kısaca anlatılmış, ancak bu prosese ilişkin tüketim ve emisyon verilerine de daha dar bir ölçekte aşağıdaki 7.8.3.6. Bölümde yer verilmiştir [116, M. Fawer, 1996].

2,0 ağırlık oranına sahip sodyum silikat sprey tozu ve sodyum metasilikat pentahidrat elde edilen proses yöntemleri bu belge kapsamına dahil edilmemiştir çünkü bu ürünler büyük hacimli inorganik kimyasallar yani katılar ve diğer maddeler olarak sınıflandırılmamaktadır (AB kombine kapasite eşiği yıllık 100 kt şeklindeki gösterge seviyesinin çok altındadır), bkz. Bölüm 1.1.3 (paragraf 10).

Ayrıca, bu bölümde, Cam Üretim Endüstrisi (GLS) hakkındaki MET-Ref'te anlatılan cam üretim endüstrisi ve özel cam sektörü (oksi-yakıtlı fırın, elektrikli fırın ve soda reaksiyonu gibi) ile ilişkili üretim tekniklerinin tekrarlanan faydalı olmayacağı sonucuna varılmıştır.

7.8.2.3.2 Eritme yöntemiyle sodyum silikat üretimi prosedürleri

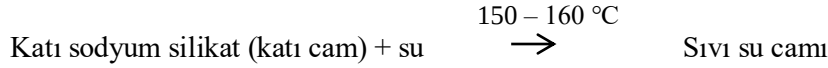
Eritme yöntemiyle sodyum silikat üretimi prosesi aşağıdaki gibidir:



Katı camlar, ucuz ürünlerdir ve enerji maliyetleri nispeten uygun olsa da taşıma maliyetleri yüksek olduğu için ithalat ve ihracatı ekonomik açıdan uygun bir uygulama değildir.

Katı camların üretiminde çok fazla enerjiye ihtiyaç duyulmakta ve çoğunlukla doğal gaz veya ağır ısıtma yağı kullanılmaktadır. Ağır ısıtma yağları kullanıldığında, yakıttaki kükürt içeriği (<0% S) sebebiyle kükürt oksit emisyonları yüksektir. Bu emisyonlar, baca gazındaki SO_x'in indirgenmesi yöntemleriyle azaltılabilir.

Eritme prosesiyle karşılaştırıldığında, sıvı su camı elde edilen çözelti prosesinin enerji talebi ve çevre üzerindeki etkisi çok daha düşüktür. Avrupa'daki bazı tesislerde, enerji ihtiyacı daha düşük üretim prosesleriyle sıvı su camı üretilmektedir ancak bunun için komşu ülkelerden katı sodyum silikat ithal edilmekte ve su ilave edilerek sıvı su camına dönüştürülmektedir:



İlerleyen bölümlerde, hammaddeden ürüne (sıvı su camı) kadar genel üretim prosedürü anlatılmaktadır. Ancak eritme prosesinde döner ocaklı fırın ve tank fırını kullanımı arasındaki ayrım açıklanmıştır çünkü gerekli proses prosedürleri, enerji talebi ve emisyon hacimlerini belirlemektedir.

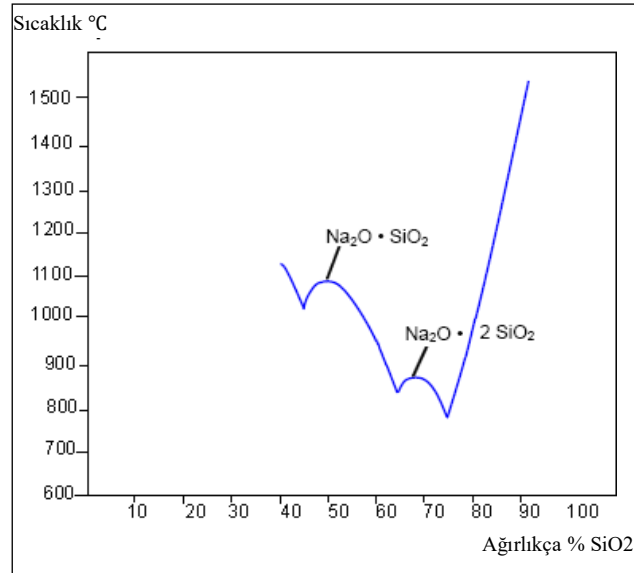
Çoğu durumda, silisit asit bileşeni olarak kuvars kumu kullanılmaktadır. Saf ve yıkanmış olmalı, demir ve kil içeriği düşük olmalı ve granül boyutu 0,1 ile 0,5 mm arasında olmalıdır. Kuvars kumunun saflık derecesi genellikle %99,7 SiO₂ gibi yüksek bir değerdir. Demir, kalsiyum, alüminyum, magnezyum, bakır, titanyum ve bazı eser elementler gibi diğer bileşenler de toplamda %0,3 kadardır.

Genellikle bilimsel amaçlara yönelik en saf sodyum silikatları üretebilmek için silisit asidin (ör. aerosil) çok temiz ve iyi dağılmış olması önerilir. Sodyum oksit, karbonat veya hidroksit olarak ilave edilir. Nihai ürün için istenen saflık derecesi ne kadar yüksekse hammaddeler ve ek bileşenler de o kadar saf olmalıdır.

Örneğin, Almanya'da dağılmış silisit asidin uygulandığı prosesi kullanan sadece tek bir üretici bulunmaktadır ancak Almanya'daki toplam ürün kapasitesinin %15'inden azını oluşturur. Genel olarak, çoğu durumda tank fırını tekniği kullanılmaktadır.

Fırın için gerekli sıcaklık ürün kalitesine göre belirlenir, bu da hammadde bileşenlerinin molar oranlarına bağlıdır. Şekil 7.24'te SiO₂/Na₂O sisteminin ağırlıkça % SiO₂ fonksiyonu olarak erime şeması gösterilmektedir.

Buna göre, SiO₂/Na₂O >3 molar oranına sahip sodyum silikat üretebilmek için 1300°C'nin üzerindeki sıcaklıklara ihtiyaç vardır. Ancak bu şema, ideal hammadde ilişkileri gibi ideal işletme koşullarını göstermektedir.

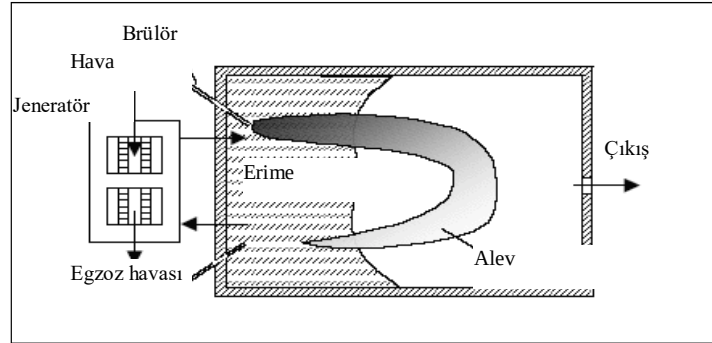


Şekil 7.24: SiO₂/Na₂O sisteminin erime şeması [43, UBA - Almanya, 2001]

7.8.2.3.3 Sodyum silikatın tank fırınında üretilmesi

Almanya'daki üretim tesislerin çoğunda çeşitli maddeleri eritmek için tank fırını tekniği kullanılmaktadır. Tank fırınının çalışma prensibi hem aşağıdaki Şekil 7.25 'te hem de Cam Üretim Endüstrisi (GLS) hakkındaki MET-Ref'teki Şekil 2.1'de gösterilmektedir. Ancak, AB'deki sodyum silikat endüstrisinde fırın tasarımı başka düzenler de kullanılabilmektedir.

Soda külü ve kum bir tank içine gönderilir ve bir brülör vasıtasıyla doğal gaz veya ısıtma yağıyla tepeden ısıtılır. Egzoz havası akışı nedeniyle brülör alevi eriyiğin üzerinde "U" harfine benzer bir şekil oluşturur.



Şekil 7.25: Bir tank fırınının çalışma prensibi 43, UBA - Almanya, 2001]

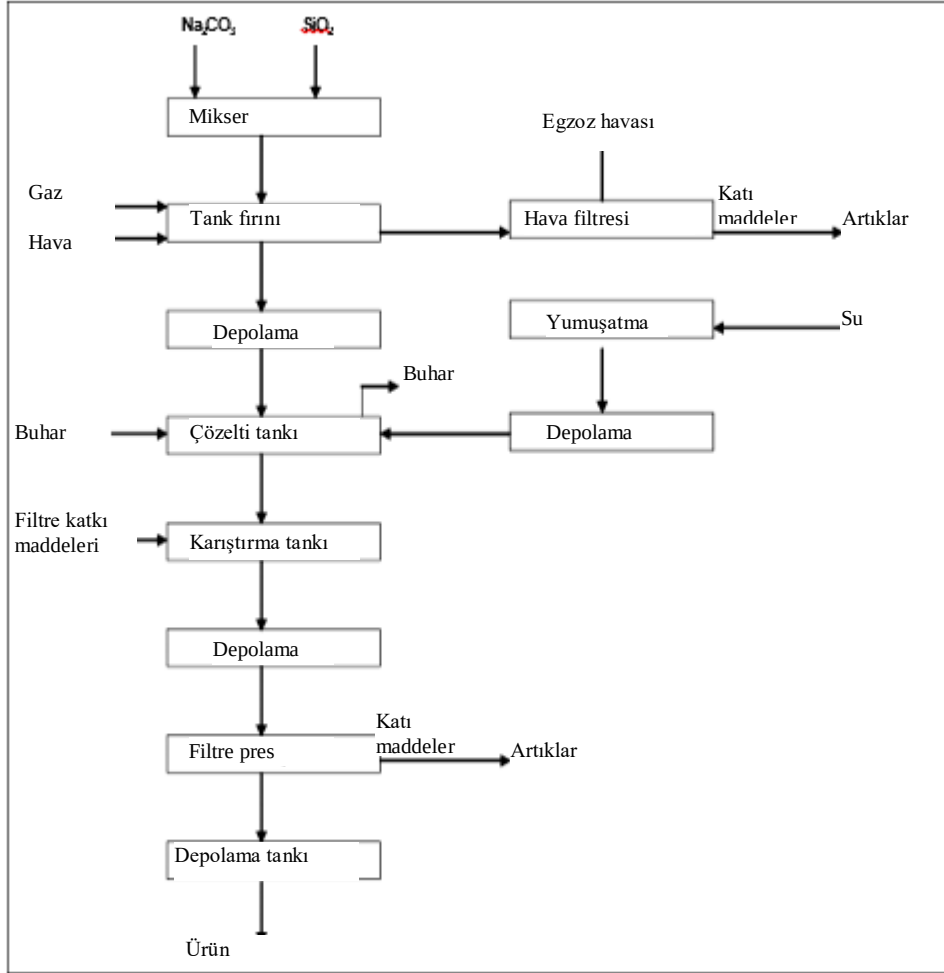
Almanya dışında iki farklı tank fırını tipi kullanılmaktadır: sürekli (Almanya'daki gibi) ve kesikli. Sürekli fırında, hammaddeler sürekli olarak fırına beslenir ve sürekli eriyik ürün çıkar, eriyik ürün seviyesi aşağı yukarı sabit kalır. Çıkışı kapalı olarak kesikli fırında hammaddeler fırına ancak belli bir seviyeye ulaştığı zaman beslenir. Besleme sona erdiğinde sadece birkaç saat geçtikten sonra çıkış açılır ve eriyik ürün seviyesi düşmüşse fırın boşaltılır ve sonrasında yeni parti döngüsü başlatılır.

Bir tank fırını ile döner ocaklı fırın arasındaki temel fark, tank fırını içindeki eriyiğin çıkışa beslenmesi sadece hammadde kum/soda yoğunluğu ile eriyiğin yoğunluğun arasındaki fark sayesinde çıkışa beslenmesidir. Tank fırınında, hammadde bileşenleri (döner ocaklı fırında döndürülerek karıştırıldığı gibi) karıştırılmaz.

Sonuç olarak, bir tank fırını içinde kalma süresi (genellikle 12- 18 saat, kimi zaman 36 saat) döner ocaklı fırına kıyasla çok daha uzundur. Erime sıcaklığı 1300 – 1400°C'dir.

Uzun alıkonma süreleri ve yüksek erime sıcaklıklarına bağlı olarak, maddeler bir döner ocaklı fırına kıyasla daha etkin bir şekilde eritilir. Sonuç olarak, tank fırını kullanıldığında katı sodyum silikat içinde kalacak olan kum tanesi artıklarının miktarı çok daha düşük olacaktır.

Çözelti prosesi ve filtrasyon işlemleri dahil olmak üzere bir tank fırını ile sodyum silikat üretilmesine ilişkin prosedürün tamamı Şekil 7.26.'da şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 7.26: Tank fırını ile sodyum silikat üretimi akış şeması [43, UBA- Almanya, 2001]

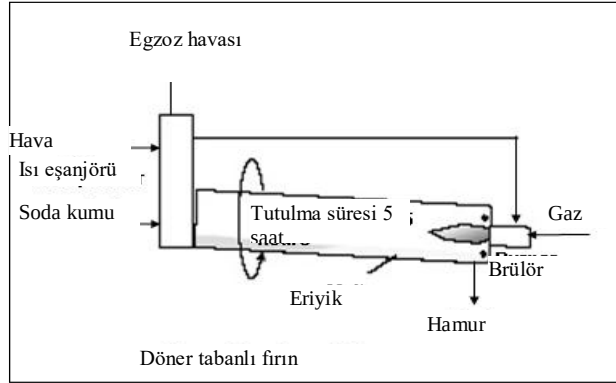
Hammadde bileşenleri bir karıştırma sistemiyle tank fırını içine yönlendirilerek burada eritilir. Egzoz havası atmosfere gönderilmeden önce filtrelendir. Bir tesiste, önden emiş adımı olan bir torba filtre takılır. Toz emisyon konsantrasyonları 5 – 30 mg/Nm³ aralığında olup tipik olarak 20 mg/Nm³ seviyesinin altına ulaşabilmektedir. Filtreden geçirilen toz geri dönüştürülür.

Tank fırınından çıkan eriyik, bir şekillendirici merdane veya yükseltici gibi bir taşıma sistemine aktarılır (ek soğutma olabilir) ve eriyik burada hızlıca katılaşır. Kesikli fırınlarda eriyik bir soğutma tablasına gönderilir, ancak burada katılaşması daha uzun sürer.

Ara depolama sonrasında katı su camı bir çözelti tankına konur ve üzerine su ve buhar ilave edilir. Sıvı su camı filtre katkı maddeleri yardımıyla filtreden geçirilir ve daha sonra depolama tanklarına pompalanır.

Molar oranda küçük bile olsa bir değişiklik olması istenen ürün kalitesinde önemli değişikliklere yol açabilir. Hammadde karışımı daha sonra bir döner ocaklı fırına gönderilir ve 1100 – 1200°C sıcaklıkta erir. Isı, kum/soda karışımı girişine karşı akım şeklinde bir gazlı brülörle üretilir. Sodyum cam eriyiğinin fırında kalma süresi yaklaşık 5 saattir. Sürekli döndürülerek, eriyik yavaş bir şekilde fırının en derin noktasına gönderilir. Burada fırından viskoz bir macun halinde çıkar ve bir konveyör üzerine gönderilir. Bu macun konveyör üzerinde hızlıca katılaşarak cam görünümü alır. Hareketsiz ve esnek olan macuna, konveyörün üzerine monte edilen bir tambur tarafından şekil verilir.

Şekil 7.28 'de bir döner ocaklı fırının çalışma prensibi gösterilmektedir.



Şekil 7.28: Bir döner ocaklı fırının çalışma prensibi 43, UBA - Almanya, 2001]

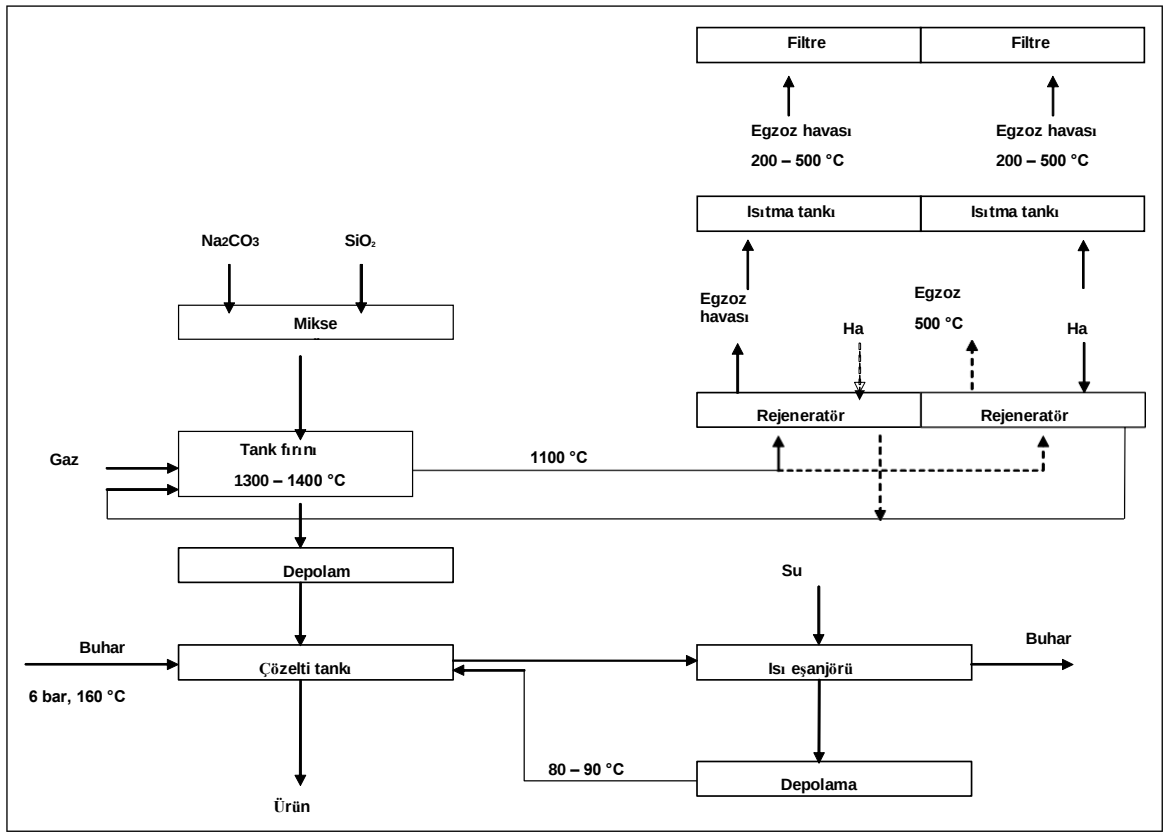
Bu şekilde üretilen sodyum silikat bir depolama tankına gönderilir daha sonra bir otoklava (eritme tankı) doldurulur, burada su içinde çözündürülür. Otoklavlara gaz doldurulduktan sonra yumuşatılmış su ilave edilir. Döndürme döngüsü süresince otoklavlar açık buhar yardımıyla basınç altında tutulur (160°C'de 8 bar). Çözdürme prosesi sona erdikten sonra sıvı su camı bir miksera gönderilir. Kizelgur veya perlit gibi filtre katkı maddeleri ilave edildikten sonra kirleticiler bir membran filtrede preslenerek üründen ayrılır. Katı içeriği yaklaşık %36 olan şeffaf nihai ürün son olarak depolama tanklarına beslenir.

Filtre çamurunda çözünmemiş kum, eser miktarda demir oksit, kalsiyum, alüminyum, filtre katkı maddeleri ve çıkış gazı arıtma işleminden kalan eser miktarda toz bulunmaktadır. Su camı çözeltilisini durulamak amacıyla filtre çamuru yıkanır. Bu sayede filtre çamurunun çok hızlı katılaşması önlenir aksi halde geri kazanımı mümkün olmaz. Filtre çamurunun yaklaşık %80'i geri dönüştürülerek kum ve soda külüyle birlikte yeniden eritilir. Filtre çamurunun yaklaşık %20'si geri dönüşüm prosesinden ayrılarak yeniden kullanılır, örneğin yapı endüstrisinde. Filtre çamurundan yıkanarak ayrılan su camı çözeltilisi geri dönüştürülerek depolama tankına gönderilir, tekrar filtrelendir, bir kısmı atık su olarak boşaltılır.

7.8.3 Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri

7.8.3.1 Tank fırını prosesi – enerji tüketimi

Şekil 7.29'da gösterildiği gibi, rejeneratörler dönüşümlü olarak kullanılarak yanma havasının önden ısıtılmasıyla, reküperatörde alternatif bir ısı geri kazanımı sağlanabilir. Sıcak baca gazı, sıcak baca gazıyla ısıtılan bir tuğla katmanından dışarı çıkar. Belli bir zaman sonra diğer rejeneratör kullanılır. Sıcak rejeneratör içeri akan soğuk havayla dolar, soğuk hava ise sıcak tuğlalar tarafından ısıtılır. Rejeneratörler düzenli olarak değiştirilerek sürekli çalışma sağlanır. Tank fırınında içe doğru akan hava ile egzoz havası karşı akım prensibiyle kullanılamaz.

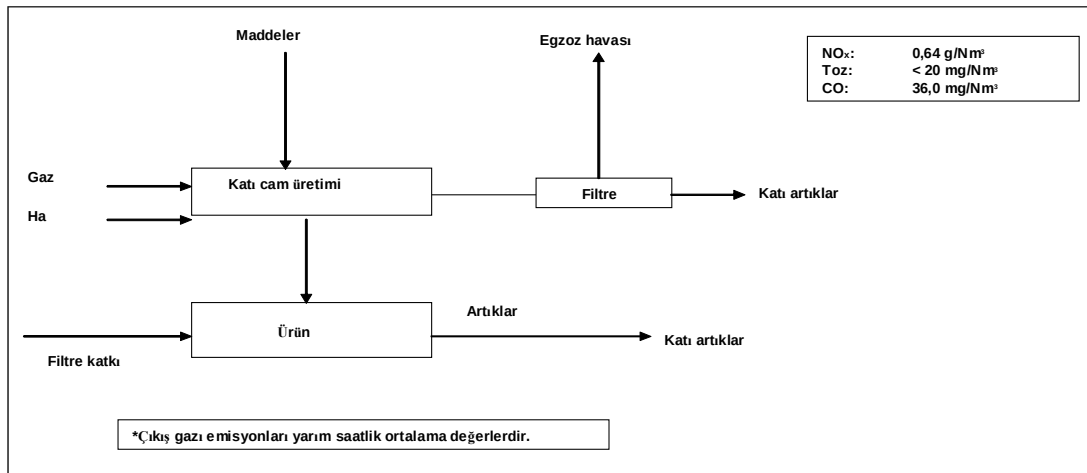


Şekil 7.29: Rejeneratörlere göre ısı geri kazanımı [43, UBA - Almanya, 2001]

Benzer molar oranlarla (3,3 – 3,45), tank fırınındaki özgül enerji talebi, döner ocaklı fırındaki özgül talebiyle benzerlik gösterebilir. Rejeneratörlerdeki ikincil enerji üretimi göz önünde bulundurulduğunda, tank fırınındaki genel enerji verimi neredeyse ocaklı fırındaki kadar yüksek olabilir. Sıvı su camının özgül enerji talebi maksimum 0,1 t buhar/ton çözelti şeklinde olup yaklaşık 280 MJ/ton sıvı su camına eşdeğerdir.

7.8.3.2 Tank fırını prosesi – emisyonlar

Şekil 7.30'da tank fırını ile sodyum silikat üretiminde farklı emisyon kaynakları ve bunların özgül yükleri gösterilmektedir:



Şekil 7.30: Tank fırını ile sodyum silikat üretimi kaynaklı emisyonlar [43, UBA - Almanya, 2001]

7.8.3.2.1 Havaya salınan emisyonlar

Tablo 7.52'de tank fırını tesisinden çıkan egzoz havasının konsantrasyonları verilmiştir. Bu emisyon değerleri (mg/Nm^3), su buharı uzaklaştırıldıktan sonra standart haldeki (273°K , $101,3\text{ kPa}$) hava için geçerlidir. Elde edilen sonuçlar, %8'lik egzoz havasındaki oksijen içeriğini belirtmektedir. Kükürt dioksit emisyonları ağırlıklı olarak sodyum silikat üretiminde kullanılan yakıta bağlıdır. Doğal gaz kullanıldığında SO_2 emisyonları çok düşük olmaktadır. Ağır ısıtma yağı kullanıldığında ($<1\%$ S) kükürt dioksit emisyonlarının ikincil önlemlerle düşürülmesi gerekmektedir. Ancak bu, sadece acil durum yedeği olarak (gaz beslemesinde kesinti olması durumunda) ağır yağ kullanılan gaz yakıtlı fırınlar için geçerli değildir.

Tank fırını ve doğal gazla çalışan bir üretim tesisinden çıkan egzoz gazının bileşimi Tablo 7.52'de gösterilmektedir.

Parametre	Birim	Maks. ortalama ½ saat değeri
Karbonmonoksit	mg/Nm^3	36,0
Azot oksit	mg/Nm^3	640
Kükürt oksit (yakıta bağlı)	mg/Nm^3	100
Toz emisyonu	mg/Nm^3	<20
İnorganik gaz klor bileşikler hidrojen klorür formunda	mg/Nm^3	2,0
Flor ve flor gazı veya buharı bileşikler, hidrojen florür formunda	mg/Nm^3	0,4
Normal koşullar altında kuru atık gaz esas alınmıştır, oksijen içeriği hacmen %8'dir.		

Tablo 7.52: Egzoz havası bileşimi – tank fırını ve doğal gaz kullanılan bir üretim tesisi [43, UBA- Almanya, 2001]

Tablo 7.53'te tank fırını ve ağır yağla çalışan başka bir üreticiden çıkan atık gazındaki emisyon konsantrasyonları gösterilmektedir:

Parametre	Konsantrasyonlar (ortalama ½ saat değerleri)
Toz	$14\text{ mg}/\text{Nm}^3$
Azot oksit	$406\text{ mg}/\text{Nm}^3$
Karbonmonoksit	$<4\text{ mg}/\text{Nm}^3$ (maksimum ortalama ½ saatlik değer), çoğu durumda ölçülebilir limit altında
Kükürt dioksit	$364\text{ mg}/\text{Nm}^3$
Hidrojen klorür	$3,8\text{ mg}/\text{Nm}^3$
Hidrojen florür	$1,07\text{ mg}/\text{Nm}^3$
Normal koşullar altında kuru atık gaz esas alınmıştır, oksijen içeriği hacmen %8'dir	

Tablo 7.53: Atık gazdaki emisyon konsantrasyonları – tank fırını ve ağır yağ kullanılan bir üretim tesisi [43, UBA- Almanya, 2001]

Bir tank fırını ile döner ocaklı fırın arasındaki temel fark, egzoz havasındaki NO_x konsantrasyonudur. Çalışma sıcaklıkları daha yüksek olduğundan, bir tank fırınında daha fazla miktarda azot NO_x e dönüşür.

7.8.3.2.2 Suya salınan emisyonlar

Sodyum silikat bir tank fırınında üretiliyorsa filtre çamuru geri dönüştürülmez. Sonuç olarak, bu seçenekte yıkama prosesi ve atık su emisyonu olmaz, ancak su soğutmalı yükseltici kullanılması durumunda atık su emisyonları oluşacaktır.

7.8.3.2.3 Katı atıklar

Artık miktarı çok azdır. Filtre katkı maddeleri miktarı 0,3 – 0,4 kg/t sıvı su camı civarındadır.

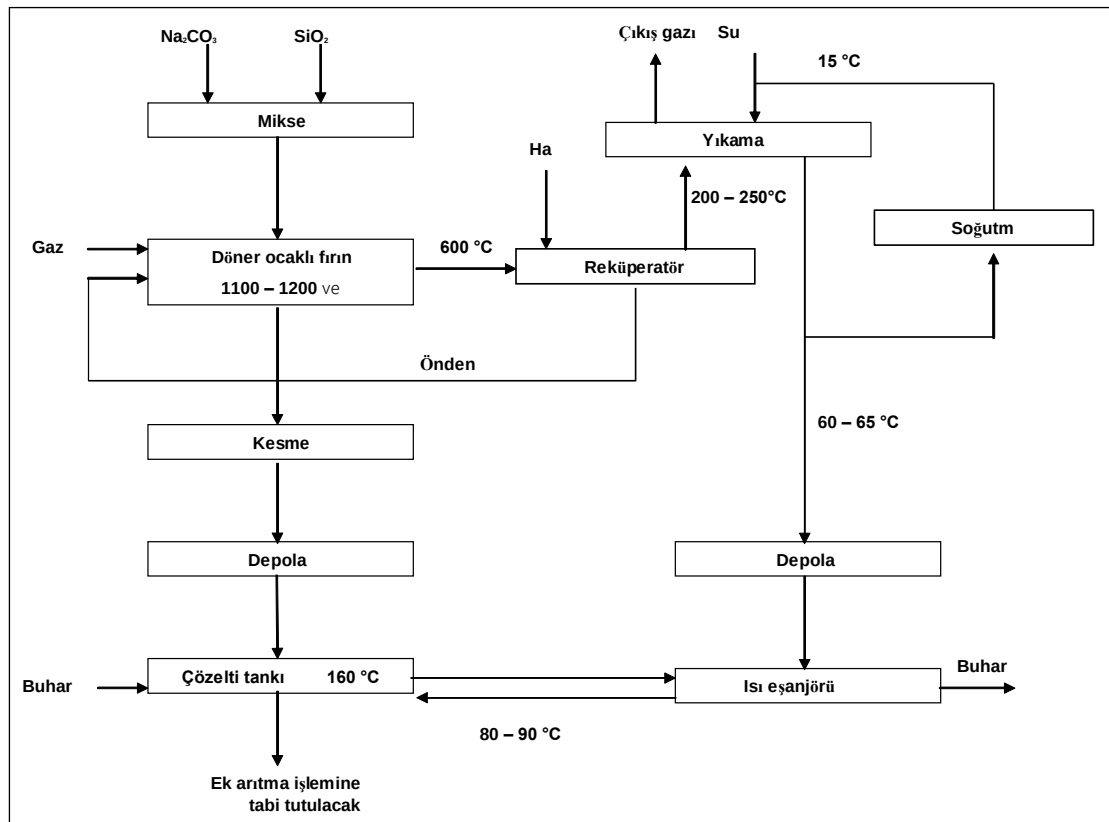
7.8.3.3 Döner ocaklı fırın – enerji tüketimi

7.8.3.3.1 Katı su camı üretiminde enerji tüketimi

Katı su camı üretiminde kullanılan enerjinin maliyeti enerji talebine göre belirlenir. Çoğu durumda, sodyum silikat üretiminin enerji talebi şu parametrelere bağlıdır:

- Enerji geri kazanımı türü ve verimi
- Reaktörde kalma süresi.

Şekil 7.31'de bir döner ocaklı fırın esaslı sodyum silikat tesisindeki ısı geri kazanımı sistemi gösterilmektedir.



Şekil 7.31: Bir sodyum silikat tesisindeki (döner ocaklı fırın) ısı geri kazanım prensibi [43, UBA-Almanya, 2001]

Döner ocaklı fırın kullanılan bir sodyum silikat tesisindeki enerji verimini artırmak ve enerji talebini karşılamak için aşağıdaki prensiplerin dikkate alınması gerekmektedir:

Karşı akış prensibi

Maksimum enerji geri kazanımı elde etmek için gelen hammadde atık gazla mümkün olabildiğince ısıtılır. Bu nedenle, soda ve kum karışımı, dışarı giden egzoz havasına ters yönde olacak şekilde yönlendirilir. Fırın döner ve sonuç olarak kum/soda karışımı çok yüksek olan erime sıcaklığına (1100°C yukarısına) ulaşana kadar ısıtılır. Bu sırada, egzoz havası fırından yaklaşık 600°C sıcaklıkta ayrılır. Bu da gelen hammadde ile egzoz havası arasında yoğun bir ısı alışverişi gerçekleşmesini sağlar.

Havanın Ön Isıtmasında kullanılan reküperatör

Egzoz havasında kalan ısı, yanma prosesine gelen havayı önden ısıtmak için kullanılır. Bu nedenle, fırından çıkan egzoz havası bir reküperatöre yönlendirilir, burada 600°C'den 200 – 250°C'ye soğutulur. Bu sırada, gelen hava yanma öncesinde 350- 400°C'ye ısıtılır.

Kalma süresi

Katı su camı üretiminde kullanılan enerjinin maliyetini belirleyen bir diğer önemli faktör de malzemenin fırında kalma süresidir. Yukarıda bahsi geçen tesiste, ortalama kalma süresi 5 saat civarındadır. Şarj akış hızı da dönme hızına bağlı olup kolaylıkla değiştirilebilmektedir.

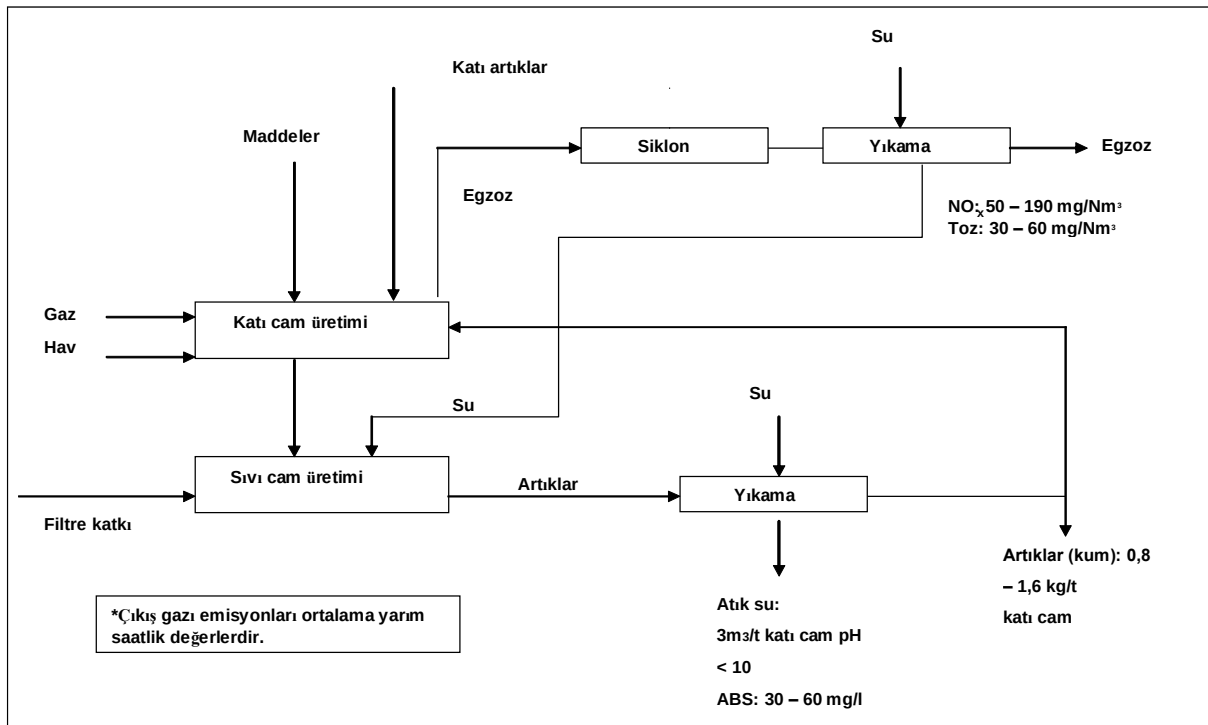
Yukarıda bahsedilen faktörler, döner ocaklı fırın kullanılan bir sodyum silikat tesisindeki özgül enerji tüketimini belirlemektedir (bir ton sodyum silikat ürünü başına 120 Nm³ doğal gaz; 1 Nm³ doğal gaz ~ 33000 kJ).

7.8.3.2 Sıvı su camı üretiminde enerji tüketimi

Girdi malzemelerini eritmek için oluşan enerji talebi dışında katı sodyum silikat çözeltisi için de buhara ihtiyaç vardır. Yukarıda bahsi geçen döner ocaklı fırın kullanılan sodyum silikat tesisinde, 8 bar basınçta 160°C sıcaklıkta buhar kullanılmaktadır. Özgül buhar talebi bir ton sıvı su camı başına 0,1 t olup yaklaşık 280 MJ/ton sıvı su camına eşdeğerdir. Kullanılacak buhar türü sodyum silikat çözünme hızına bağlıdır.

7.8.3.4 Döner ocaklı fırın – emisyonlar

Üretim prosesleri çeşitli emisyonların (egzoz havası, atık su ve artıklar) ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Döner ocaklı fırın (çözelti prosesi ve filtrasyon dahil) kullanılarak sodyum silikat üretimindeki çeşitli emisyon kaynakları ve bunların özgül yükleri Şekil 7.32.'de özetlenmektedir.



Şekil 7.32: Döner ocaklı fırın ile sodyum silikat üretimi kaynaklı emisyonlar [43, UBA - Almanya, 2001]

7.8.3.4.1 Havaya salınan emisyonlar

Egzoz havası bileşimi, kimyasal reaksiyonlar ve yanma prosesindeki koşullara bağlıdır. Soda ile kuvarslı kum arasındaki reaksiyon sonucunda CO₂ oluşur. Karbondioksit, gaz ve havanın yanması sonucunda da oluşur.

Tablo 7.54'te özgül emisyon oranları ve kirleticiler konsantrasyonları verilmiştir. Bu değerler, su buharı uzaklaştırıldıktan sonra standart haldeki (273 °K, 101,3 kPa) hava için geçerli olup mg/Nm³ cinsinden ifade edilmiştir. Bu değerler, %8'lik egzoz havasındaki oksijen içeriğini belirtmektedir.

Parametre	Bir ton su camı başına özgül emisyonlar	Konsantrasyon
Gazın yanması sonucunda ortaya çıkan karbondioksit	238 kg	
Reaksiyon sonucunda ortaya çıkan karbondioksit	165 kg	
Azot oksit	0,075 – 0,32 kg	<200 mg/Nm ³
Toz	45 – 85 g	<50 mg/Nm ³
Bu konsantrasyon değerleri, çeşitli ölçümlere dayanan ortalama yarım saatlik değerlerdir; O ₂ içeriği hacmen %8'dir		

Tablo 7.54: Egzoz havasındaki kirleticiler emisyonları ve konsantrasyonları – döner ocaklı fırın [43, UBA- Almanya, 2001]

7.8.3.4.2 Suyu salınan emisyonlar

Atık su emisyonları, istenen su camı ürünü kalitesine ve sıvı su camının filtrasyon ihtiyacına bağlıdır. Ürün kalite gereksinimleri sürekli artış gösterdiğinden, sıvı su camının filtrasyonu ileride zorunlu hale gelebilir.

Yukarıda bahsi geçen döner ocaklı fırın kullanılarak sodyum silikat üretiminde, yumuşatma prosesi ve filtre çamurunun yıkanması prosesinden kaynaklanan atık su emisyonları mevcuttur. Atık su, r10 pH değerine sahip bir alkalidir.

Çökebilir katı konsantrasyonu 30 – 60 mg/l aralığında değişiklik göstermektedir. Bu nedenle atık sudaki organik element ve ağır metal bulunmaz ya da eser miktarlarda bulunur. Atık su hacmi, bir son su camı başına 0 ila 3 m³/ton aralığındadır.

7.8.3.4.3 Katı atıklar

Döner ocaklı fırında bir ton su camı başına yaklaşık %1 artık oluşmaktadır. Bunun sebebi kuvarslı kumun soda külü ile %100 verimde reaksiyona girmemesidir. Çıkış gazı arıtma işleminden kalan diğer artıklar daha az öneme sahiptir.

Sıvı su camı filtrasyondan geçirilerek artıklar üründen ayrılır.

Katı atık bir ton sıvı su camı başına 0,5 ila 1 kg filtre katkı maddesi ilave edilerek katı artıkların dengelenmesi gerekir.

Döner ocaklı fırın kullanılarak sodyum silikat üretimi prosesinde her bir ton katı sodyum silikat başına yaklaşık 0,8 – 1,6 kg artık oluşmaktadır. Bu da toplam filtre çamuru hacminin yaklaşık %20'sine tekabül etmektedir.

7.8.3.5 Katı su camı üretimindeki girdiler ve çıktılar

Sodyum silikat üretimindeki tüketim ve emisyon seviyelerine ilişkin mevcut bazı verilerin karşılaştırılabilmesi için Tablo 7.55'te Cam Üretim Endüstrisi hakkındaki MET-Ref'ten alınan katı su camı üretimi girdileri ve çıktıları sunulmuştur.

Bir ton su camı başına girdi		Bir ton su camı başına çıktı	
Hammaddeler		Ürün su camı	1000 kg
Kum (kuru)	772,1 kg		
Sodyum karbonat	399,6 kg	Hava emisyonları	
Yardımcı maddeler		Florür (HF)	0,4 g
Su (buhar üretimi)	7,3 kg	Karbon dioksit **	540 kg
Su arıtma kimyasalları	0,1 kg	Karbonmonoksit	0,258 kg
Su tüketimi		Klorür (HCl)	0,024 kg
Proses suyu	0,28 m ³	Kükürt oksitleri (SO ₂ formunda)	1,322 kg
Soğutma suyu	0,94 m ³	Toz	0,212 kg
Yıkama suyu	0,18 m ³	Azot oksitleri (NO ₂ formunda)	2,028 kg
(Geri dönüştürülmüş su)	68 kg	Atık su	0,28 m ³
Enerji *		BOİ	0,17 g
Toplam	6053 MJ	COD	0,003 g
Geri kazanılmış	708 MJ	Askıdaki katı maddeler	4,2 g
Tüketim	5344 MJ	Katı atık	0,65 kg
* Bu proseste ısı geri kazanımlı kazan takılmıştır			
** Hem reaksiyon hem de yakıtın yanması sonucunda oluşan karbon dioksit emisyonları.			

Tablo 7.55: Katı su camı üretimindeki girdiler ve çıktılar

7.8.3.6 Girdiler ve çıktılar – hidrotermal yöntemle sodyum silikat üretimi

Tablo 7.56'da %48 katı içeriğine sahip olan ve ağırlık oranı 2,0 olan sodyum silikat üretmek için kullanılan hidrotermal prosese (karıştırma ve filtreleme) ait temel ortalama proses verileri gösterilmektedir.

Bir ton sodyum silikat likörü başına girdi		Bir ton sodyum silikat likörü başına çıktı	
Hammaddeler		Na-silikat likörü ürünü (%48 s.)	1000 kg
Yıkanmış kum	337 kg		
NaOH %100 (%50 sulu)	209 kg	Geri dönüştürülebilen maddeler	
Yardımcı maddeler		Filtre artıkları	0,7 kg
Su (buhar üretimi)	155 kg	Su	69 kg
Katkı maddeleri	0,7 kg	Su emisyonları	
Su tüketimi		Atık su	0,11 m ³
Proses suyu	0,46 m ³	COD (g O ₂)	6,3 g
Soğutma suyu	0,01 m ³	Klorürler (Cl ⁻)	47 g
Yıkama suyu	0,30 m ³	Demir (Fe)	0,04 g
Enerji		Nitratlar (NO ₃ ⁻)	0,14 g
Proses enerjisi,	589 MJ	Fosfatlar (PO ₄ ⁻³)	0,01 g
<i>Bileşimi:</i>		Silikatlar	1643 g
<i>Elektrik</i>	53 MJ	Askıdaki katı maddeler	611 g
<i>Gaz</i>	429 MJ	Katı atık	
<i>Diğer tüm proseslerde kullanılan</i>	107 MJ	Mineral atığı	8,7 kg
Geri kazanılan enerji	Yok	Filtre artıkları	1,2 kg
Yakıt üretimi ve iletimi	184 MJ	İnert kimyasallar	0,02 kg
Toplam enerji tüketimi	773 MJ	Hava emisyonları	Yok

Tablo 7.56: Hidrotermal yöntemle Na-silikat üretimindeki girdiler ve çıktılar [116, M. Fawer, 1996]

Bu proseste kullanılan ortalama kum (337 kg/t) ve NaOH (209 kg/t) miktarları, sırasıyla 320 kg/t ve 206,5 kg/t teorik değerlerine oldukça yakındır. Yayılma, kum için 323- 345 kg/t, NaOH içinse 207- 212 kg/t aralığındadır.

48 katı içeriğine ve 2,0 ağırlık oranına sahip sodyum silikat üretmek için yakıt üretimi ve iletimi dahil hidrotermal proseste (karıştırma ve filtreleme) kullanılan ortalama enerji 773 MJ/t iken her bir firmaya ait rakamlar 420 – 1250 MJ/t arasında değişiklik göstermektedir.

7.8.4

Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler

Giriş: Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler – bkz. Bölüm 7.1.4

Sodyum silikat (katı su camı), soda külü ile kum yüksek miktarda enerji kullanılan bir prosesle eritilerek üretilmektedir. Sodyum silikat üretiminden kaynaklanan başlıca çevresel sorunlar, doğal gazlı (veya akaryakıtlı) fırınlardan havaya salınan emisyonlarla ilişkilidir.

Fırın kapasiteleri günlük 40 ila 350 ton arasında değişiklik göstermektedir ve döner fırınlar da kullanılmasına rağmen çoğunlukla yandan yakmalı rejeneratif veya reküperatif tanklı fırınlar kullanılmaktadır, Avrupa'da kullanılan diğer fırın düzenlerinin de anlatıldığı GLS hakkındaki MET-Ref'e bakın.

Yanma ürünlerinin (CO_2 , SO_x , NO_x) emisyonu dışında, fırın emisyonları hammaddelerde (soda külü ve kum) bulunan toz ve eser miktarlardaki klorür ve florürler de içermektedir.

Sıvı su camı üretiminde filtrasyon adımı katı atıkların (filtre çamuru) olduğu göz önünde bulundurulmalıdır. Ancak, katı atık miktarı çok küçük olduğundan MET'nin belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler incelenmemiştir.

Bu nedenle, sodyum silikat fırınlarından çıkan havanın temizlenmesiyle ilgili olan aşağıda anlatılan beş teknikte atmosfere salınan toz, SO_2 , NO_x , HCl ve HF emisyonlarının azaltılması amaçlanmaktadır.

7.8.4.1 Toz emisyonlarının torba filtre veya elektrostatik ayırıcı kullanılarak azaltılması

Tanım

Sodyum silikat üretiminden kaynaklanan toz emisyonlarını azaltmak için torba filtre veya elektrostatik ayırıcı kullanılır. Torba filtre sistemleri, mineral işlemlerinde karşılaşılan partikül maddeleri kontrol etmedeki yüksek verimlilikleri nedeniyle cam endüstrisindeki çoğu uygulamada kullanılmaktadır (Cam Üretimi Endüstrisine ilişkin MET-Ref'e bakın). Ancak, torba filtreler her uygulamada tercih edilemeyebilir, bu nedenle elektrostatik ayırıcılar da değerlendirilmelidir çünkü çok çeşitli koşullarda çalışabilme kabiliyetine sahiptir ve özellikle partikül boyutuna duyarlı değildir. Uygun durumlarda, bir torba filtre veya elektrostatik ayırıcı ile birlikte bir kuru veya yarı kuru asit gaz yıkama sistemi de kullanılabilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Atmofere salınan toz emisyonlarının azaltılması.

Çapraz ortam etkileri

Bu tekniğin uygulanmasının sebep olduğu herhangi bir dezavantaj bildirilmemiştir.

İşletim verileri

Yukarıdaki Bölüm 7.8.3'te yer alan bilgilere ve özellikle Tablo 7.52, Tablo 7.53, Tablo 7.54 ve Tablo 7.55.'te yer alan verilere bakın.

Alman çevre standartları gereği, torba filtreler veya elektrostatik ayırıcılar kullanılarak sodyum silikat (katı su camı) üretiminden kaynaklı toz emisyonları 20 mg/m^3 çıkış havası seviyesi altına indirilmelidir.

Cam Üretim Endüstrisi hakkındaki MET-Ref'te, özel cam sektöründe (katı su camını temsil eden) elektrostatik ayırıcı veya torba filtre kullanımına bağlı emisyon seviyesinin tahminen $5 - 30 \text{ mg/m}^3$ çıkış havası olduğu belirtilmektedir.

Uygulanabilirlik

Bu teknik, sürekli tank fırın ve döner ocaklı fırın kullanılan sodyum silikat üretim tesislerinde uygulanabilir. Kesikli fırınlar için GLS hakkındaki MET-Ref'e bakın.

Ekonomi

Veri gönderilmedi. Cam Üretim Endüstrisi hakkındaki MET-Ref'e bakın.

Uygulama için itici güç

Çevrenin korunması.

Örnek tesisler bkz.

Tablo 7.49.

Referans literatür

[43, UBA- Almanya, 2001], [85, EIPPCB, 2004-2005]. Cam Üretim Endüstrisi hakkındaki MET-Ref. Kimya Sektöründe Atık Su ve Atık Gaz Arıtma/Yönetim Sistemleri hakkındaki MET-Ref.

7.8.4.2 Kükürt içeriği düşük yakıtlar kullanılarak SO₂ emisyonlarının azaltılması

Tanım

Sodyum silikat üretiminden kaynaklanan başlıca çevresel sorunlar, fırınların çalışması sonucunda SO_x gibi açığa çıkan yanma ürünleri emisyonuyla ilgilidir. Ayrıca, erimiş katı silikat içindeki kükürt de SO_x emisyon seviyelerine bir miktar katkıda bulunmaktadır ancak sınırlı ölçüdedir.

Bu nedenle, sodyum silikat fırınlarından kaynaklanan SO₂ emisyonlarını düşük seviyede tutmak için tercihen kükürt içermeyen veya kükürt içeriği düşük olan doğal gaz kullanılmaktadır. Kükürt içeriği düşük doğal gaz Avrupa'da yaygın olarak kullanılmaktadır ancak gaz ne kadar saf olursa fiyatı da o kadar artmaktadır.

Gerekirse özellikle akaryakıt esaslı sodyum silikat tesislerinde SO₂ emisyonunu azaltmak için ikincil, boru sonu tekniği önlemi olarak kuru asitle yıkama tekniği düşünülmelidir. Ancak bu, sadece acil durum yedeği olarak (gaz beslemesinde kesinti olması durumunda) ağır yağ kullanılan gaz yakıtlı fırınlar için geçerli değildir.

Elde edilen çevresel faydalar

Atmosfere salınan SO₂ emisyonlarının azaltılması.

Çapraz ortam etkileri

Bu tekniğin uygulanmasının sebep olduğu herhangi bir dezavantaj bildirilmemiştir. Gerekirse sodyum silikat üretim tesisinin girişinde fosil yakıt (gaz veya akaryakıt) kükürt giderme işlemi gerçekleştirilebilir.

İşletim verileri

Yukarıdaki Bölüm 7.8.3'te yer alan bilgilere ve özellikle Tablo 7.52, Tablo 7.53, ve Tablo 7.55.'te yer alan verilere bakın.

Alman çevre standartları gereği, tercihen kükürt içermeyen doğal gaz veya kükürt içeriği düşük yakıtlar kullanılarak sodyum silikat (katı su camı) üretiminden kaynaklı SO₂ emisyonları 200 mg/m³ çıkış gazı seviyesi altına indirilmelidir. Ancak, çıkış havasındaki SO₂ emisyon düzeyi 200 mg/m³ çıkış gazı seviyesi altında olursa fırına giden toz ve kırık camların geri dönüştürülmesinin zor olabileceği göz önünde bulundurulmalıdır.

Cam Üretim Endüstrisi (GLS) hakkındaki MET-Ref'te su camını kapsayan özel cam endüstrisinde SO₂ emisyon aralıkları 200- 500 mg/Nm³ (gaz yakıtlı fırınlar) ve 500 – 1200 mg/Nm³ (akaryakıtlı fırınlar) olarak belirtilmiştir.

Uygulanabilirlik

Bu teknik, sürekli tank fırın ve döner ocaklı fırın kullanılan sodyum silikat üretim tesislerinde uygulanabilir. Kesikli fırınlarda, birincil önlem olarak kükürt içeriği düşük yakıt kullanımı değerlendirilmelidir (kesikli fırınlar için GLS hakkındaki MET-Ref'e bakın).

Ekonomi

Veri gönderilmedi. Cam Üretim Endüstrisi hakkındaki MET-Ref'e bakın.

Uygulama için itici güç Çevrenin korunması.

Örnek tesisler bkz.

Tablo 7.49.

Referans literatür

[43, UBA- Almanya, 2001], [85, EIPPCB, 2004-2005]. Cam Üretim Endüstrisi hakkındaki MET-Ref. Kimya Sektöründe Atık Su ve Atık Gaz Arıtma/Yönetim Sistemleri hakkındaki MET-Ref.

7.8.4.3 NO_x emisyonlarının birincil önlemlerle azaltılması

Tanım

Sodyum silikat üretiminden kaynaklanan başlıca çevresel sorunlar, fırınların çalışması sonucunda NO_x gibi açığa çıkan yanma ürünleri emisyonuyla ilgilidir.

Atmosfere salınan NO_x emisyonlarının düşük seviyede tutulması için hava/yakıt oranının azaltılması, yanma havası sıcaklığının azaltılması, kademeli yanma ve özellikle NO_x içeriği düşük brülörlerin kullanılması gibi birincil önlemler uygulanmaktadır. NO_x içeriği düşük brülörler, fosil yakıtlar (doğal gaz, akaryakıt) yanması sırasında NO_x oluşumunu en aza indirecek şekilde tasarlanmış optimize yakıt yakma sistemleridir.

Bu optimize sistemler kullanılarak emisyonlarda yaklaşık %30 oranında azalma sağlanmaktadır. Birincil önlemler (NO_x içeriği düşük brülörler gibi), SNCR veya SCR teknikleri gibi ikincil önlemlerle desteklenebilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Atmosfere salınan NO_x emisyonlarının azaltılması.

Çapraz ortam etkileri

Ayrıntılı bilgi gönderilmedi. Cam endüstrisinde elde edilen deneyimlere göre, gaz yakıtlı fırınlarda akaryakıtlı fırınlara oranla NO_x emisyonlarının daha yüksek olduğu göz önünde bulundurulmalıdır. Dolayısıyla, akaryakıtlı fırınlar kullanıldığında gaz yakıtlı fırınlara kıyasla SO₂ emisyonları daha fazla olmaktadır.

Bu nedenle, akaryakıt lehine bir yakıt tercih edilmesi, birincil NO_x azaltma önlemi olarak burada oldukça sınırlı kalan bir seçenektir. Cam Üretim Endüstrisi hakkındaki MET-Ref'e bakın.

İşletim verileri

Yukarıdaki Bölüm 7.8.3'te yer alan bilgilere ve özellikle Tablo 7.52, Tablo 7.53, Tablo 7.54 ve Tablo 7.55'te yer alan verilere bakın. Alman çevre standartları gereği, sodyum silikat (katı su camı) üretiminde ortaya çıkan NO_x emisyonlarının 500 mg/m³ çıkış gazı seviyesinin altına düşürülmesi için birincil NO_x uzaklaştırma yöntemleri ve gerekiyorsa ikincil NO_x uzaklaştırma yöntemleri (SNCR veya SCR) kullanılmalıdır [85, EIPPCB, 2004-2005].

Cam Üretim Endüstrisi (GLS) hakkındaki MET-Ref'te su camını kapsayan özel cam endüstrisinde NO_x emisyon (NO₂ olarak ifade edilmektedir) aralıkları 500 – 700 mg/Nm³ olarak belirtilmiştir.

Uygulanabilirlik

Bu teknik, sürekli tank fırın ve döner ocaklı fırın kullanılan sodyum silikat üretim tesislerinde uygulanabilir. Kesikli fırınlar için GLS hakkındaki MET-Ref'e bakın.

Ekonomi

Veri gönderilmedi. Cam Üretim Endüstrisi hakkındaki MET-Ref'e bakın.

Uygulama için itici güç Çevrenin korunması.

Örnek tesisler bkz.

Tablo 7.49.

Referans literatür

[43, UBA- Almanya, 2001], [47, InfoMil, 2002]. Cam Üretim Endüstrisi hakkındaki MET-Ref. Kimya Sektöründe Atık Su ve Atık Gaz Arıtma/Yönetim Sistemleri hakkındaki MET-Ref.

7.8.4.4 Klorür içeriği düşük olan soda kullanılarak HCl emisyonlarının azaltılması

Tanım

Sodyum silikat (katı su camı), soda külü ile kum doğal gaz veya akaryakıtlı fırınlarda eritilerek üretilmektedir. Yanma ürünlerinin (CO₂, SO_x, NO_x) emisyonu dışında, fırın emisyonları hammaddelerde (soda külü ve kum) bulunan toz ve eser miktarlardaki klorür ve florürler de içermektedir.

Burada özellikle önemli olan nokta, sodyum silikat üretiminde kullanılan soda külündeki klorür iyonları (esas olarak NaCl formunda) içeriğidir. Soda külü, yaklaşık %0,05 – 0,15 oranında artık NaCl içermektedir. Cam endüstrisinden gelen baskı sonucunda, soda külü üreticileri son yıllarda NaCl seviyelerini önemli ölçüde düşürmeye yönelmiştir (şu anda genellikle %0,1 civarında), ancak bazı durumlarda soda külündeki artık NaCl içeriği daha yüksek olabilir. Bu nedenle, atmosfere salınan hidrojen klorür emisyonlarını azaltmak için diğer önlemlerden önce birincil olarak klorür içeriği düşük bir soda külü kullanılmalıdır.

Elde edilen çevresel faydalar

Atmosfere salınan hidrojen klorür emisyonlarının azaltılması.

Çapraz ortam etkileri

Bu tekniğin uygulanmasının sebep olduğu herhangi bir dezavantaj bildirilmemiştir.

İşletim verileri

Yukarıdaki Bölüm 7.8.3'te yer alan bilgilere ve özellikle Tablo 7.52, Tablo 7.53, ve Tablo 7.55.'te yer alan verilere bakın. Alman çevre standartları gereği, atmosfere salınan hidrojen klorür emisyonlarının 30 mg/m³ çıkış gazı altına indirilmesi için sodyum silikat üretiminde klorür içeriği düşük soda külü kullanılmalı ve gerekiyorsa kuru asitle yıkama gibi ikincil bir yöntemle de başvurulmalıdır [85, EIPPCB, 2004-2005]. Cam Üretim Endüstrisi hakkındaki MET-Ref'e de bakın.

Uygulanabilirlik

Bu teknik, sürekli tank fırın ve döner ocaklı fırın kullanılan sodyum silikat üretim tesislerinde uygulanabilir. Kesikli fırınlarda, birincil önlem olarak klorür içeriği düşük soda külü kullanımı da değerlendirilmelidir (kesikli fırınlar için GLS hakkındaki MET-Ref'e bakın).

Ekonomi

Veri gönderilmedi. Cam Üretim Endüstrisi hakkındaki MET-Ref'e bakın.

Uygulama için itici güç Çevrenin korunması.

Örnek tesisler bkz.

Tablo 7.49.

Referans literatür

[43, UBA- Almanya, 2001]. Cam Üretim Endüstrisi hakkındaki MET-Ref. Kimya Sektöründe Atık Su ve Atık Gaz Arıtma/Yönetim Sistemleri hakkındaki MET-Ref.

7.8.4.5 Kuru asitle yıkama yöntemiyle HF emisyonlarının azaltılması

Tanım

Sodyum silikat (katı su camı), soda külü ile kum doğal gaz veya akaryakıtlı fırınlarda eritilerek üretilmektedir. Yanma ürünlerinin emisyonu dışında, fırın emisyonları hammaddelerde (soda külü ve kum) bulunan toz ve eser miktarlardaki klorür ve florürler de içermektedir.

Bazı durumlarda, burada sodyum silikat üretiminde kullanılan kumdaki florür iyonu (F^-) içeriği özellikle önem taşır (ör. dolomit yatağı yakınında bir kum ocağı bulunuyorsa) ve uygulanması gereken birincil önlem florür içeriği düşük olan bir kum kullanılmalıdır. Ayrıca, müşterilerin talebine bağlı olarak özel katı su camı formülasyonlarında florür içeren kum kullanılması gerekebilir, bu durumda hidrojen florür emisyonları olacaktır. Kırk cam ilavesi, bir yandan kırk camın florür içeriği yüksek olabileceği, diğer yandan kırk cam ilavesinin florürlerin etime sıcaklığını ve uçuculuğunu azaltacağından hidrojen florür emisyonları üzerinde ters bir etkisi olabilir.

Çıkış gazındaki hidrojen florür emisyonlarını düşük seviyede tutmak için kuru asitle yıkama yöntemiyle birlikte sodyum silikat üretiminde florür içeriği düşük olan hammaddeler kullanılmalıdır. SO_2 ve HCl emisyonlarının azaltılmasında ikincil boru sonu teknikleri önlemi olarak gerekiyorsa kuru asitle yıkama yöntemi (bkz. yukarıdaki Bölüm 7.8.4.2 ve 7.8.4.4), uygulanabilir; bu yöntem, atık gaz akımlarındaki reaktif madde (emici madde) dispersiyonundan ibarettir. Daha sonra bir torba filtre sistemi veya elektrostatik ayırıcı ile atık gaz akımından ayrılan SO_x , HCl ve HF katı partiküller oluşturacak bir emici madde seçilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Atmosfere salınan hidrojen florür emisyonlarının azaltılması.

Çapraz ortam etkileri

Ayrıntılı bilgi gönderilmedi.

İşletim verileri

Yukarıdaki Bölüm 7.8.3'te yer alan bilgilere ve özellikle Tablo 7.52, Tablo 7.53, ve Tablo 7.55'te yer alan verilere bakın.

Alman çevre standartları gereği, atmosfere salınan hidrojen florür emisyonlarını 5 mg/m^3 çıkış gazı seviyesi altına indirmek için kuru asitle yıkama yöntemi kullanılmalıdır. Cam Üretim Endüstrisi hakkındaki MET-Ref'e de bakın.

Uygulanabilirlik

Bu teknik, sürekli tank fırın ve döner ocaklı fırın kullanılan sodyum silikat üretim tesislerinde uygulanabilir. Kesikli fırınlar için GLS hakkındaki MET-Ref'e bakın.

Ekonomi

Veri gönderilmedi. Cam Üretim Endüstrisi hakkındaki MET-Ref'e bakın.

Uygulama için itici güç Çevrenin korunması.

Örnek tesisler bkz.

Tablo 7.49.

Referans literatür

[43, UBA- Almanya, 2001], [85, EIPPCB, 2004-2005]. Cam Üretim Endüstrisi hakkındaki MET-Ref. Kimya Sektöründe Atık Su ve Atık Gaz Arıtma/Yönetim Sistemleri hakkındaki MET-Ref.

7.8.5 Sodyum Silikat Üretimi için Mevcut En İyi Teknikler

MET Bölümü ve içeriğinin anlaşılmasıyla ilgili genel bilgiler için Bölüm 7.1.5'e bakın.

Sodyum silikat (su camı) şu anda AB'de şu şekilde üretilmektedir:

- Tipik olarak sürekli tank fırını prosesi ağırlıklı olmak üzere (bazı tesislerde kesikli tank fırını prosesi kullanılmaktadır), sürekli döner ocaklı fırın prosesi (tek bir tesis tespit edilmiştir) kullanılan eritme yöntemi. Eritme prosesinde, sodyum silikat su camları (topaklar), akaryakıt, doğal gaz ya da elektrikle çalışan fırınlarda 1000°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda saf kuvarslı kum (SiO_2) ile soda külünün (Na_2CO_3) doğrudan füzyonu ile üretilmektedir. Bu proses sonucunda ağırlık oranları 1,8 – 3,5 arasında değişiklik gösteren sodyum silikat topakları elde edilir, bu da AB'deki hidrotermal proses yönteminin yaklaşık %70 - 80'ini oluşturur ve AB'deki su camı üretimi kapasitesinin yaklaşık %20 - 30'unu kapsar.

Bu iki proses yönteminden farklı kalitede ürünler elde edilir (eritme yönteminde 3,3 ağırlık oranına sahip sodyum silikat topakları ve fırın çözeltisi elde edilirken hidrotermal yöntemde 2,0 ağırlık oranına sahip sodyum silikat likörü elde edilir; bu verimler Bölüm 7.8'de yer alan verileri en iyi şekilde açıklamaktadır). Ancak, MET olarak herhangi bir proses seçilmemiş olup her iki proses de burada paralel olarak anlatılmaktadır.

Kesikli prosesle ilgili verilen bilgiler oldukça sınırlı olduğundan, erime prosesi yöntemiyle çalışan kesikli fırınlar için yalnızca birkaç MET sonucuna varılabilmektedir (ör. su camı üretiminde kullanılan hammaddelerin saflık derecesi veya kükürt içeriği düşük olan yakıt kullanılması).

Ancak, kesikli proseslerde her bir döngüdeki emisyon konsantrasyonlarının büyük değişiklik gösterdiği ve bu durumun sürekli proses için belirtilen değerlere ulaşmak için maliyeti çok yüksek ekipmanların kurulmasını zorunlu hale getirdiği göz önünde bulundurulmalıdır. Kesikli proseste genellikle küçük kapasiteli tank fırınlarının (<20 t/gün) kullanıldığını ve bu nedenle ek ekipmanlar kurulmasının kesikli proses kullanılan üretim tesisleri için ekonomik açıdan uygun olmayacağını da belirtmek gerekir.

Eritme prosesi yöntemiyle sodyum silikat üretimi için MET:

1. Sürekli tank fırınlarda havaya salınan emisyonların 10 – 20 mg/Nm^3 çıkış gazı seviyesine (ortalama ½ saatlik değerler şeklinde ifade edilir) düşürülmesi. Fırın/ateşleme üzerinde iyileştirici modifikasyonlar yapılması, yıkayıcı veya torba filtre kullanılması gibi teknikler uygulanabilir. Sadece birincil önlemlerin uygulanabildiği durumlarda 50 mg/Nm^3 gibi değerlere ulaşılabilir.

Döner ocaklı fırınlarda havaya salınan emisyonların 30 – 60 mg/Nm^3 çıkış gazı seviyesine (ortalama ½ saatlik değerler şeklinde ifade edilir) düşürülmesi. Yıkayıcılar gibi teknikler kullanılabilir.

2. Hem sürekli hem de kesikli fırınların kullanıldığı proseslerde kükürt içeriği düşük yakıtlar (doğal gaz) kullanılarak havaya salınan SO_2 emisyonlarının 100 – 200 $\text{mg SO}_2/\text{Nm}^3$ çıkış gazı seviyesine düşürülmesi (bkz. Bölüm 7.8.3.2.1 ve 7.8.4.2).

Notlar:

Yukarıda bahsedilen performans MET hedefine aşağıdaki durumlarda ulaşmak mümkün olmayabilir:

- Su camı tozu ve cam kırıkları geri dönüştürülerek fırına verildiğinde
 - Gaz yakıtlı fırınlarda acil durum yedeği olarak (kesintisiz gaz beslemesinde kesinti olduğu zamanlarda) ağır akaryakıt kullanıldığında
 - Sodyum silikat tesisi akaryakıt esaslı olduğunda SO₂ emisyonları genellikle çok daha yüksektir, bu durumda kuru asitle yıkama gibi ikincil önlemler uygulanarak düşürülebilir.
3. Hava/yakıt oranının azaltılması, yanma havası sıcaklığının düşürülmesi, kademeli yanma ve özellikle NO_x içeriği düşük brülörler kullanılması gibi birincil önlemler uygulanarak tank fırınından havaya salınan NO_x emisyonlarının 400 – 600 mg NO₂/Nm³ çıkış gazı seviyesine indirilmesi (bkz. Bölüm 7.8.1.3, 7.8.3.2.1 ve 7.8.4.3).

Notlar:

Döner ocaklı fırınlarda için belirtilen NO_x emisyon değerleri 50- 190 mg NO₂/Nm³ çıkış gazı gibi çok daha yüksek bir seviyededir çünkü çalışma sıcaklıkları daha yüksek olduğu için bir tank fırınında daha fazla miktarda azot (yanma havasından gelen) NO_x'e çevrilir.

Gaz yakıtlı fırınlardaki NO_x emisyonları akaryakıtlı fırınlara kıyasla daha yüksektir. Ancak, akaryakıtlı fırınlarda daha fazla SO₂ emisyonu olduğundan, akaryakıt lehine yakıt seçilmesi birincil NO_x uzaklaştırma önlemi olarak oldukça sınırlı bir seçenektir. Bu nedenle, gerekiyorsa duruma göre birincil NO_x uzaklaştırma önlemleri ikincil NO_x uzaklaştırma önlemleriyle (SNCR veya SCR) desteklenmelidir.

4. Havaya salınan halojen emisyonlarını azaltmak için birincil önlem olarak klorür ve florür içeriği düşük soda külü kullanılarak klorür ve florür bileşiklerinin kombine emisyon değerlerinin 2,5 – 5 mg (HCl + HF)/Nm³ (½ saatlik ortalama değerler olarak ifade edilir) seviyesine indirilmesi (bkz. Bölüm 7.8.3.2.1 ve 7.8.4.4).

Notlar:

Kesikli fırınlarda havaya salınan halojen emisyonlarının azaltılmasında birincil önlem olarak klorür ve florür içeriği düşük soda külü kullanılması da değerlendirilmelidir.

5. Havaya salınan florür emisyonlarını azaltmak için birincil önlem olarak florür içeriği düşük kum kullanarak ve gerekiyorsa ikincil boru sonu tekniği önlemi olarak kuru asitle yıkama yöntemini de uygulayarak (havaya salınan SO₂ ve HCl emisyonlarını azaltmak için de kullanılır) florür bileşikleri emisyonlarının 0,4 – 1 mg HF/Nm³ çıkış gazı seviyesine indirilmesi, bkz. Bölüm 7.8.3.2.1 ve 7.8.4.5..
6. Döner ocaklı fırınlarda (karşı akış prensibi uygulanır, havayı önden ısıtmak için ısı reküperatörleri kullanılır, ürünün içeride kalma süresi değiştirilir) ve tank fırınlarında (ısı jeneratörleri, ısı geri kazanımlı brülörler) kullanılan mevcut enerji geri kazanımı sistemleri uygulanarak sodyum silikat üretiminde harcanan enerjinin sürekli döner ocaklı fırınlarda bir ton katı su camı ürünü başına 4 GJ, sürekli tank fırınlarında bir ton katı su camı ürünü başına 5 GJ seviyesinde tutulması – bkz. Bölüm 7.8.3.1, 7.8.3.3 ve 7.8.3.5.

Notlar:

Kesikli proses kullanılan durumlarda, genellikle kapasite ve enerji veriminin düşük olduğu tank fırınlarında, tank fırınları için MET ile ilgili yukarıda bahsedilen performans hedefine (bir ton katı su camı ürünü başına 5 GJ) ulaşmak mümkün olmayabilir.

Hidrotermal yöntemle sodyum silikat üretimi için MET:

1. Suya boşaltılan sodyum silikat miktarını en aza indirmek için karıştırma ve filtreleme proses adımlarında proses kontrolü iyileştirilerek hammadde tüketiminin bir ton %48 Na-silikat likör ürünü başına 323 – 337 kg kum ve 207- 209 kg NaOH seviyesinde tutulması (bkz. Bölüm 7.8.1.2, 7.8.2.3 ve 7.8.3.6).
2. Prosesin karıştırma ve filtreleme adımlarında proses kontrolü iyileştirilerek prosesteki enerji tüketiminin bir ton %48 Na-silikat likör ürünü başına 0,4 – 0,6 GJ aralığında tutulması (bkz. Bölüm 7.8.1.2 ve 7.8.3.6).

7.9 Silisyum karbür

7.9.1 Genel bilgiler

7.9.1.1 Giriş

Silisyum karbür (SiC) doğada yalnızca ABD, Arizona'daki Diablo Kanyonunun göktaşı demirinde mineral mozanit olarak bulunan bir maddedir.

Silisyum karbür, aşındırıcıların (yüksek sertliğinden dolayı), sofistike refrakterlerin, yüksek sıcaklık elektrik dirençlerinin (elektrik iletkenliğinden dolayı) ve elektrik redresörleri için diyotların (yarı iletken özelliklerinden dolayı) üretiminde kullanılmaktadır. Ayrıca metalurji endüstrisinde de kullanılmaktadır. Tarih boyunca silisyum karbür en çok metalurji, aşındırıcı ve refraktör endüstrilerinde kullanılmıştır. SiC aynı zamanda elektrik fırınları ve elektronik cihazlardaki ısıtma elemanları içinde kullanılmaktadır. Avrupa'da mevcut üretimin %50'si metalurjik kalitede, %50'si ise refraktörler ve aşındırıcı uygulamaları için yüksek kalitededir. Ancak, pazar payı yukarıda belirtilen rakamlardan farklıdır.

İlk ticari üretim, Acheson'un dirençli fırında kum ve kok reaksiyonunu gerçekleştirdiği dokuzuncu yüzyılın sonunda başlamıştır. Bu, günümüzde kullanılan temel silisyum karbür üretim prosesi olmaya devam etmektedir. 2005 yılında dünyadaki üretimin yılda yaklaşık 750000 ton olduğu tahmin edilmektedir.

Avrupa'da aşağıdaki tesisler silisyum karbür üretmektedir:

Ülke	Bölge	Kapasite (yıllık ton*)
Norveç	Orkanger, Orkdal	15000
	Arendal	25000
	Lillesand	18000
Romanya	Turda	20000
	Titu, Slatina	30000
Rusya	Volgograd	72000
İspanya	Mansilla de las Mulas, Puente de Vadillos	30000
İsviçre	Bodio	Bilinmiyor
Hollanda	Delfzijl	65000
Ukrayna	Zaporozsky	30000
*2002 verilerine göre		

Tablo 7.57: Avrupa'daki silisyum karbür üreticileri ve SiC tesislerinin kapasiteleri [67, InfoMil - Hollandalı Yetkililer, 2004]

SiC üretimi iki önemli kısıtlayıcı faktörden etkilenmektedir. Üretim sırasında çok yüksek miktarda enerji tüketilir ve bu yüzden pek çok üretici tesisini maliyeti düşük enerji kaynaklarının yakınına kurmuştur. Avrupa ve ABD'deki üreticileri giderek daha fazla etkileyen diğer bir kısıtlayıcı faktör ise sıkı çevresel yönetmeliklere uyma gerekliliğidir.

7.9.1.2 Fizikokimyasal özellikler

Silisyum karbür sahip olduğu özellikler sayesinde çeşitli üretim prosesleri için kullanışlı bir maddedir. Moh sertlik ölçeğine göre alümin (9) ve elmas (10) arasında kalan oldukça sert bir maddedir. İndirgeyici koşullarda yaklaşık 2700 °C'de süblimleşerek ısıya karşı oldukça yüksek bir dirence sahiptir. Ayrıca termal iletkenliği çok yüksektir. Çok sert olmasına rağmen aynı zamanda oldukça kırılmandır, bu yüzden büyük parçaları bir bütün halinde tutmak zordur.

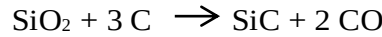
Kimyasal olarak SiC ısılanmayan madde olup pek çok erimiş cüruf ve metale karşı yüksek dirence sahiptir. Cüruflar SiC'nin üzerini kaplamadığından bunlarla reaksiyon gerçekleşmez.

Metalürjik kalitede SiC içeriği %60-90 aralığındadır. Yüksek kalitede SiC içeriği %90'ın üzerinde olup tipik olarak %97-98'dir.

7.9.2 Uygulanan prosesler ve teknikler

Silisyum karbür ticari olarak, saflığına ve parçacık boyutuna göre seçilen yüksek kalitede silika kumu (kuartz) ve karbonun (genellikle düşük veya orta kükürlü petrol koku) yüksek sıcaklıkta elektrokimyasal reaksiyonuyla üretilir. Kesikli çalışan elektrik dirençli fırınlarda gerçekleşen proses yoğun enerji gerektirir (tipik olarak 6,2- 8 MWh/t %100 SiC).

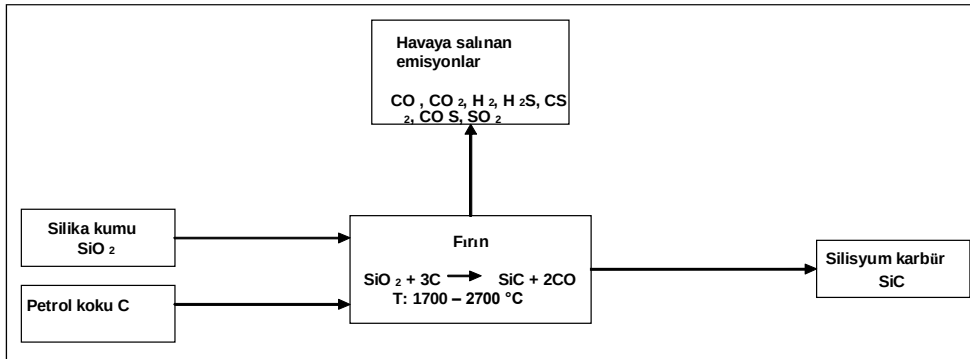
Temel reaksiyon:



1 kg SiC üretmek için 2,8 - 2,9 kg hammaddeye ihtiyaç vardır. Stokiyometrik hammadde tüketimi 2,4 kg'dır. Denge çoğunlukla nem, uçucu maddeler ve sülfürdür.

Isıtma direnci önceden karıştırılan hammaddelere daldırılır ve reaksiyon direnç etrafında gerçekleşir. Reaksiyon döngüsü tamamlandıktan sonra fırın soğumaya bırakılır ve elektrota olan mesafelerine göre farklı kalitede silisyum karbür elde edilir.

Şekil 7.33'te gösterilen basitleştirilmiş proses akış şemasında SiC fırın tekniğinin uygulanışı gösterilmektedir.



Şekil 7.33: Silisyum karbür üretiminin basitleştirilmiş şeması
[67, InfoMil - Hollandalı Yetkililer, 2004]

Dünyadaki pek çok üretici Acheson elektrik fırını modellerini kullanmaktadır. Fırın başlatıldığında karbon elektrotlar, fırını doldurulan karışımın ortasında fırın boyunca uzanan grafit çekirdeklerle birleştirilir. Direnç çekirdeğinden geçen elektrik akımı yaklaşık 2400 °C'lık sıcaklık oluşturur. Fırının büyüklüğüne ve transformatöre bağlı olarak silika ve karbon arasındaki kimyasal reaksiyon 2-20 günde tamamlanır. Fırın döngüsü tamamlandığında %80-100 SiC içeren silisyum karbür külçesi oluşur. SiC saflığı külçenin merkezinden dış katmanlara doğru azalır.

Reaksiyona girmemiş malzemeler yeni partide yeniden kullanılır. İçteki yüksek kalitedeki SiC malzemesi çok kompakt yapıdadır ve genellikle piyasada 'kristal' SiC veya ham SiC olarak adlandırılır. Dıştaki düşük kalitedeki malzeme 'amorf' veya 'metalürjik' olarak adlandırılır.

Üretilen silisyum karbür sınıflandırılır: bir bölümünün yeniden işlenmesi gerekirken en iyi kaliteye sahip ürün ise parçalanarak uygun parçacık boyutu dağılımı elde edilir. SiC silindiri çıkarılıp parçalandıktan sonra ham malzeme SiC kalitesine ve parçacık boyutuna göre genellikle özel arıtma tesislerinde parçalanır ve sınıflandırılır.

SiC üretim proseslerinde havaya salınan emisyonlar önemli bir problemdir. Özellikle, karbonmonoksit geri kazanılabilir ancak bazı tesislerde böyle bir geri kazanım yapma imkânı yoktur.

7.9.2.1 Fırın düzeni- geleneksel tasarım

Dünyadaki pek çok SiC üretim tesisinde geleneksel sabit tipte SiC fırınları bulunur. Geleneksel tesis, transformatörlü grup başına iki ila altı fırından oluşur.

Fırınlar, fırın salonlarına yerleştirilir ve genellikle çıkarılabilir refrakter yanlara sahiptir. Mobil SiC fırını, tek tabanlıdır veya bir dizi tekerlekli bölümün birleştirilmesiyle oluşturulur. Raylar üzerinde bir yerden bir yere taşınabilir.

Konvensiyonel fırınların boyutu genellikle 10 ila 20 m arasında değişir. Termal iletkenlik oranları %50-65'tir. Geleneksel fırında reaksiyon süresi yaklaşık bir ila üç gündür. Geleneksel düzenin özelliklerinden biri nispeten dik sıcaklık gradyanından dolayı daha fazla miktarda kristal SiC elde edilmesidir.

7.9.2.2 Fırın düzeni- freiland tasarım

1970'li yıllarda 'freiland' adı verilen yeni bir tasarım geliştirildi. Yüksek kapasiteli SiC fırınları 60 m kadar uzunlukta olabilir, tabanlarında elektrotlar (U şeklinde düz hat) bulunur ve uçlarında yan duvarları yoktur. Fırınlar dış ortama yerleştirilir. Reaksiyon süresi yaklaşık sekiz gündür.

Yeni tasarım, SiC üretiminden kaynaklı çevresel sorunlardan bazılarının azaltılmasına imkân sağlar. Gazın toplanmadığı freiland fırınların termodinamik veriminin geleneksel fırınlarla aynı aralıkta olduğu bildirilse de fırın kapasitesinin daha yüksek olması ve yalıtımın daha iyi olmasından dolayı freiland prosesinin enerji verimi daha yüksektir.

Proses gazı PE folyoda toplanır, daha sonra arıtılabilir. Proses gazından çıkan enerji ise enerji geri kazanım tesisinde geri kazanılabilir. Böylece genel termodinamik verim artar.

Freiland fırın tekniği, Hollanda, ABD, Brezilya ve Venezuela'da kullanılmaktadır.

Hem Hollanda'daki hem de ABD'deki SiC üreticileri, gazı folyo altında toplayan entegre bir kirlilik önleme sistemi ve bir kükürt giderme sistemi kullanmaktadır. Hollanda'daki SiC tesisinde de enerji geri kazanım sistemi mevcuttur. Hem Brezilya'daki hem Venezuela'daki SiC üreticileri proses gazını fırında yakmaktadır.

7.9.3 Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri

SiC üretiminin çevre üzerindeki etkisi göz önünde bulundurularak iki farklı fırın düzeni (geleneksel ve freiland teknikleri) arasında ayırım yapılmalıdır. Bu iki teknik, çevresel etkiler ve boru sonu tekniklerinin uygulanabilmesi bakımından farklılık gösterebilir.

Emisyonlar, aşağıdaki üretim faaliyetleri sonucu ortaya çıkar:

- Fırın alanı
- Fırında yakma
- Ham silisyum karbürün sınıflandırılması ve işlenmesi
- Silisyum karbürün depolanması ve taşınması.

Emisyonlar, fırın tekniğiyle ilgili çevresel sistemlerin kullanımıyla da ilgili olabilir:

- Gaz toplama
- Kükürt giderme
- Enerji geri kazanımı
- deNO_x teknikleri
- Toz önleme ve toplama
- Düşük kükürtlü petrol kokları
- Atık su arıtma.

Silika kumu ve karbon hammadde kullanımı fırın tasarımından bağımsızdır.

7.9.3.1 Havaya salınan emisyonlar

Proses gazı, havaya salınan emisyonların en önemli kaynağıdır. Proses gazının yaklaşık %92-95'i, CO, H₂ ve CO₂'den oluşur. Geri kalanında H₂S, CS₂, COS, N₂, O₂, CH₄ ve eser miktarda CH₃SH bulunur. Uçucu kükürt bileşikleri (SO₂, H₂S, CS₂, COS ve CH₃SH), petrol rafinerisinin bir yan ürünü olan kokta bulunan kükürttten kaynaklanır. Çok düşük konsantrasyonlarda bile koku problemlerine yol açan H₂S emisyonu ve diğer uçucu bileşikler yer yer söz konusudur.

Kok, daha fazla polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'ler) ve küçük miktarlarda ağır metaller bulunur. Yeşil silisyum karbür üretimi için N kaynağı fırına eklenebilir, bunun sonucunda NO_x emisyonları oluşur. (Yeşil ham SiC üreten Norveç'teki iki tesiste prosese azot eklenmez.) Toz emisyonları şu faaliyetlerden kaynaklanır: fırınların inşa edilmesi ve yıkılması, hammaddenin (kum, kok ve yalıtım malzemesi) depolanması ve taşınması, kok öğütme ve şarj karıştırma.

Geleneksel ve freiland fırınların çalışmasını kapsamlı bir şekilde karşılaştırmak ve ölçüm karmaşıklığından dolayı ve tesislerin çalıştığı kapasite kullanım seviyelerini göz önünde bulundurarak bu proselerden her birinin avantajlarıyla ilgili sonuçlar çıkarmak için aşağıdaki seçeneklerin gösterildiği daha ayrıntılı bilgilere ihtiyaç olacaktır:

- Her ikisi proseste de gazın toplanmadığı geleneksel fırın ve freiland fırın (temel SiC prosesi düzeni)
- Gazın toplanmadığı geleneksel fırın ve gazın toplandığı freiland fırın
- Toz önleme ve toplama sistemine sahip geleneksel fırın ve toz önleme sistemine sahip freiland fırın.

Geleneksel fırın ve freiland fırın için belirtilen çalışma parametreleri ve emisyon değerleriyle ilgili verilerde bazı farklılıklar olsa da Tablo 7.58 ve Tablo 7.59'da potansiyel hava kirleticiler, bunların kaynakları ile ilgili genel bilgiler ve bu kirleticilere ait özgül emisyonlar gösterilmektedir.

Rakamlar, %100 SiC üretimine dayanmaktadır. Tablo 7.58'de Norveç'teki tesislerden alınan ölçüm verileri gösterilmektedir. Bildirilen verilerde toz giderme sistemlerinin kurulmasından bağımsız olarak CO₂ ve kükürt bileşiklerinin aynı kaldığı varsayılmaktadır. Partikül madde ile ilgili veriler toz giderme sistemlerinden sonraki verileri esas alır. Tablo 7.59 'da Hollanda'daki üreticiden alınan ölçüm değerleri ve kontrol sisteminin bulunmadığı durumdaki, kükürt giderme sonrasındaki ve enerji geri kazanımı sonrasındaki emisyon seviyeleri belirtilmektedir.

Emisyon bileşeni	Kaynak	Özgül emisyon (kg/ton SiC)		
		Arendal	Lillesand	Orkdal
CO ₂	Proses gazının yanma ürünü	2180 – 2800		
Toplam kükürt SO ₂	Petrolde bulunan kükürdün oksitlenmesi Kok	23 – 35	29 – 36	29 – 36
SO ₂	Petrolde bulunan kükürdün oksitlenmesi Kok	15 – 24	17 – 23	-
COS	Petrol kokunda bulunan kükürt bileşikleri	4,5 – 6,7	5,6 – 7,2	-
CS ₂		2,2 – 3,3	2,9 – 3,6	-
H ₂ S		0,3 – 0,7	0,5	-
(CH ₃) ₂ S		1,1 – 1,7	1,4 – 1,8	-
NO _x		-	-	0,5
Parçacık madde		11 – 12	6	11 – 13
Özgül emisyonlar (g/ton SiC)				
PAH	Hammaddelerde bulunan	33	32 – 33	19 – 21
As		-	0,6	1,3
Cd		-	0,14	2,1
Cr-3		2,3	7,5	2,1
Cu		2,2	7,7	2,1
Hg		-	0,06	0,007
Pb		4,8	10,2	0,6
Yorumlar:				
CO ₂ : Norveç'teki üreticiler CO ₂ emisyonlarını hesaplarken üretilen bir kg SiC başına 2,56 kg CO ₂ faktörü kullanmaktadır. Bu, SiO ₂ + 3 C = SiC + 2 CO genel denkleminden çıkarılabilecek 2,2 stokiyo­metrik faktöründen biraz daha yüksektir. Bunun nedeni, dönüşümün %100 etkinlikle meydana gelmediği dikkate alınmaktadır.				
‘SO ₂ cinsinden toplam kükürt’ petrol kokunda bulunan kükürdün tamamı SO ₂ 'ye dönüştürülseydi mevcut olacak teorik SO ₂ emisyonlarını ifade eder (böyle bir durum söz konusu değildir).				
SO ₂ toplam kükürt emisyonlarının SO ₂ olarak ortaya çıkan bölümüdür. Saint-Gobain tesislerinde daha önce yapılan çalışmalar, toplam kükürt emisyonlarının yaklaşık 2/3'ünün SO ₂ 'ye ait olduğunu, 1/3'ünün ise COs, CS ₂ , (CH ₃) ₂ S ve H ₂ S gibi diğer gazlara ait olduğunu göstermiştir.				
COS, CS ₂ , (CH ₃) ₂ S ve H ₂ S: Norveç'teki üreticiler 2000 yılından beri bu gazların yıllık emisyonlarını bildirmektedir. Tabloda verilen aralıklar son üç yılda kokun kükürt içeriğindeki değişimleri yansıtmaktadır (2005 verileri).				
Ağır metaller: 2000 yılında ölçülmüş/hesaplanmıştır. Tabloda listelenen özgül emisyonlar, bu özel çalışmada bulunan ağır metal dağılımına dayanarak hesaplanmaktadır.				

Tablo 7.58: Geleneksel fırın kullanımından kaynaklı özgül emisyonlar (Norveç'teki şirketler) [67, InfoMil - Hollandalı Yetkililer, 2004]

Emisyon bileşeni	Kaynak	Özgül emisyon (kg/ton SiC)		
		Freiland	Kükürt giderme ünitesi	Enerji geri kazanımı tesisi
CO	Proses gazının eksik yanma ürünü	1500 ¹	-	5,3 – 11
CO ₂	Proses gazının <u>tam</u> yanma ürünü	2300	-	2300
SO ₂	Proses gazında bulunan kükürt bileşenlerinin oksitlenmesi	42 – 85 ²	6,4 – 11	42 – 85
H ₂ S	Fırının parçalanması sırasında gaz salımı Püskürtme sırasında ve püskürtme suyu teknesinden kaynaklı su buharı	0,2 (tipik veriler- Hollandalı üretici) 0,8 ³		
Azot oksitleri (NO _x), azot bileşikleri	Proses gazında bulunur (yeşil SiC üretimi için N-bazı, kok) Proses faaliyetlerinden kaynaklı emisyon (ör. kurutucu), enerji geri kazanım tesisi 2/3 proses emisyonu, 1/3 termal emisyon (yanma)	-	-	1,8 – 2,1
Parçacık madde (ör. SiC tozu, SiO ₂ , kok)	Fırının yapımı ve parçalanması, hammaddenin depolanması ve taşınması, ham malzemenin işlenmesi	2,5 ⁴	-	-
PAH ve ağır metaller	Kokta bulunur	Az miktarda	-	-

¹ CO yakılarak CO₂'ye dönüştürülmediğinde proses gazının konsantrasyonuna bağlı özgül emisyon bir ton SiC başına 650- 1000 kg'dır. Bu, enerji geri kazanım tesisinde yakılarak bir ton SiC başına yaklaşık 5-6 kg difüz CO emisyonu oluşur.

² %1,5 kükürt içeren kok kullanılırsa bir ton SiC başına 42 kg, %3 kükürt içeren kok kullanılırsa bir ton SiC başına 85 kg

³ Atık su ünitesi tesis edilmeden önce

⁴ Şubat 1995'teki bağımsız danışman raporuna göre bir ton SiC başına 2,55 kg yayma izni.

Tablo 7.59: Freiland fırın kullanımından kaynaklı özgül emisyonlar (Hollandalı şirket) [67, InfoMil - Hollandalı Yetkililer, 2004]

7.9.3.2 Suya salınan emisyonlar- sudan havaya salınan emisyonlar

Geleneksel fırın iç ortamda çalıştırıldığında su eklenmez veya çok az eklenir. Bu nedenle, bu tip işletmede su kirliliği sorun değildir.

Freiland fırın teknolojisini kullanan SiC tesislerinde (Hollanda, ABD, Venezuela ve Brezilya) su, üretim çevrimi tamamlandıktan sonra SiC silindiri çıkarılmadan önce fırınlara püskürtülmek ve bunları soğutmak için kullanılır. Püskürtülen suyun çoğu fırın yüzeyinde buharlaşır. Su püskürtme aynı zamanda fırından toz ve koku yayılmasını da önler. Toz emisyonlarını önlemek için genellikle tüm üretim alanına püskürtülür.

Hollanda'daki SiC tesisinde kapalı fırın püskürtme suyu devresi kullanılır. Püskürtülen su her bir fırının altındaki su tahliye sisteminde toplanır. Tahliye suyu PAH'ler ve H₂S ile kirlenir. Proses gazı soğutulduktan sonra oluşan kondensatta da PAH'ler ve H₂S bulunur. Her iki atık su da atık su arıtma tesisinde arıtılır. Temizlenen su, su teknelerinde toplanır ve püskürtme amacıyla yeniden kullanılır. Atık su ünitesi çalışmazsa (arızadan veya bakım nedeniyle durdurmadan dolayı) arıtılmayan su özel teknelerde toplanır.

Su, atık su ünitesinde arıtılmadan önce geçici olarak burada saklanır. Bu tekneler, toprağa ve havaya emisyonları önlemek için hem astar hem folyo ile kaplıdır.

Aşağıdaki su akımları, çevre sistemlerinin kullanılmasıyla bağlantılı olarak da ayrılabilir:

- Ham su sisteminden çıkan rejenerasyon suyu
- LRSR (Sıvı Redoks Kükürt Geri Kazanımı) prosesinden çıkan atık sızılar.

7.9.3.3 Toprak (yeraltı) kirliliği

Ham maddeler iç ortamda saklanırsa ve geleneksel fırın kullanılırken olduğu gibi su kullanılmaz veya çok az kullanılırsa toprak veya yeraltı suyu kirliliği oluşmaz [85, EIPPCB, 2004-2005]

Ancak, bazı durumlarda pet kok kullanılan diğer işlemler gibi silisyum karbür üretimi de toprak kirliliği oluşturabilir. Aşağıdaki faaliyetler/tesisler kirlilik kaynağı olabilir:

- Kokun depolanması, öğütme, şarj karıştırma- PAH'ler, mineral yağlar, ağır metaller
- Fırın alanı- PAH'ler, mineral yağlar, ağır metaller.

Hollanda'daki SiC tesisindeki freiland fırın düzeninde uygulanan çevresel sistemlerle ilgili olarak aşağıdaki faaliyetler kirlilik kaynağı olabilir:

- Gaz kondensat çukurları- PAH'ler, mineral yağlar
- Kükürt giderme ünitesi- PAH'ler, mineral yağlar
- Atık su arıtma ünitesi- PAH'ler, mineral yağlar
- Su tekneleri (çamur)- PAH'ler, mineral yağlar, ağır metaller.

7.9.3.4 Katı atıklar

SiC üretiminde proses kaynaklı atık oluşumu neredeyse yoktur. Fırından çıkan reaksiyona girmemiş madde, yeni partide yalıtım veya reaksiyon maddesi olarak yeniden kullanılır.

Konvansiyonel geleneksel fırınların çalışması sonucu oluşan proses kaynaklı atık fraksiyonları çoğunlukla fırın duvarlarından dökülen parçalar ve kullanılmış elektrotlar içerir. Proses gazı arıtma sistemlerinde toplanan filtre tozu geri kazanılır.

Bazı atık akışları, freiland prosesinde (ör. PE folyo) ve çevre sistemlerinde (ör. atık su arıtma tesisinden gelen çamur) çevresel önlemlerin kullanımıyla bağlantılı olarak tanımlanabilir.

7.9.3.5 Enerji tüketimi

Silisyum karbür üretimi yüksek miktarda enerji harcanan bir prosestir. Geleneksel fırın tesislerinin özgül enerji tüketimi bir ton %100 SiC başına 7 ila 8 MWh arasında değişmektedir. Norveç'teki tesisler bir ton %100 SiC başına yaklaşık 7,5 MWh enerji tüketildiğini bildirmiştir.

Freiland fırın tekniğinin kullanıldığı tesislerde enerji ihtiyacı daha azdır. Fırınlar daha büyüktür ve daha iyi yalıtımlıdır. Hollanda'daki tesislerde özgül enerji tüketimi bir ton %100 SiC başına 6,2 ila 7,2 MWh arasında değişmektedir. Freiland fırınlarının tasarımı, kükürt giderme sonrasında proses gazından enerji geri kazanımı sağlar. Ancak, Hollanda'daki SiC tesisi, dünyada enerji geri kazanım sistemine sahip tek tesistir. Bu tesiste enerji tüketimi bir ton %100 SiC başına 5,2-6,2 MWh'dir.

7.9.4 Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler

Giriş: Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler – bkz. Bölüm 7.1.4

7.9.4.1 Düşük kükürtlü kokun kullanımı

Tanım

Düşük kükürtlü kok kullanımı, genel olarak geleneksel fırın tekniği kullanılırken H_2S ve SO_2 emisyonlarını en aza indirmek için uygulanan tek yöntemdir. Bu konvansiyonel fırınlarda çoğunlukla $>1,5-3$ kükürt içeren petrol koku kullanılır.

Avrupa'da kükürt yüzdesi izinlerde genellikle belirtilmez. Buna karşılık, emisyonlar SO_2 emisyon sınır değerlerine göre düzenlenir.

Kükürt giderme ünitesi bulunan freiland fırınlar kükürt içeriği yüksek kok kullanılacak şekilde hazırlanır ancak bu proste kükürt içeriği düşük kok kullanılması toplam SO_2 emisyonunu daha da azaltabilir. Hollanda'daki SiC tesisinde normal işletmede koktaki kükürt yüzdesi belirtilmez. Ancak, kükürt giderme ünitesinin planlı bakım nedeniyle 48 saatten uzun bir süre durdurulması durumunda karışımdaki kükürt oranı $\%1,5$ olmalıdır.

Elde edilen çevresel faydalar

Düşük sülfürlü kok kullanımı, özellikle geleneksel fırın tekniği kullanılırken H_2S ve SO_2 emisyonlarını azaltmaktadır.

Çapraz ortam etkileri

Bu tekniğin uygulanmasının sebep olduğu herhangi bir dezavantaj bildirilmemiştir.

İşletim verileri

Bölüm 7.9.3.1 ve özellikle Tablo 7.58, Tablo 7.59, ve Tablo 7.60'taki verilere bakın.

Tablo 7.60'ta Norveç'teki üç SiC tesisinde son 10 yılda (1993-2002) kullanılan koktaki kükürt yüzdesi gösterilmektedir:

Bölge	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002
Arendal	1,91	1,73	2,42	2,01	1,46	1,51	1,74	1,54	1,12	1,55
Lillesand	2,23	2,08	2,17	1,87	1,76	1,38	1,94	1,65	1,50	1,79
Orkdal	3,00	2,57	2,85	2,85	2,84	2,26	1,53	1,59	1,28	1,27

Tablo 7.60: Norveç'teki üç tesiste kullanılan koktaki kükürt içeriği (1993-2002) - yüzde olarak gösterilmiştir

[67, InfoMil - Hollandalı Yetkililer, 2004]

Uygulanabilirlik

Bu teknik, silisyum karbür üreten tesislerde ve özellikle kükürt giderme ünitesine bağlı olmayan geleneksel fırınların kullanıldığı SiC tesislerinde uygulanabilir.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç Çevrenin korunması.

Örnek tesisler

Norveç'te Orkdal, Arendal ve Lillesand'taki silisyum karbür tesisleri. Freiland fırın tekniği: Hollanda'daki tesis için bkz. Tablo 7.57.

Referans literatür

[67, InfoMil - Hollandalı Yetkililer, 2004].

7.9.4.2 Gaz kükürt giderme

Tanım

Gaz toplanırsa proses gazı yakılmadan önce veya sonra kükürt giderme teknikleri uygulanabilir. Hollanda ve ABD'deki SiC tesisleri kükürt giderme sistemi kullanan tek tesislerdir (2005 verileri).

CO, CO₂, H₂ ve farklı kükürt bileşiklerinden (H₂S, SO₂, COS ve CS₂) oluşan proses gazı PE folyo altında toplanır ve gaz toplama sistemi aracılığıyla kükürt giderme sistemine gönderilir.

Proses gazı kükürt giderme

Hollanda'da SiC tesisinde kullanılan proste COS ve CS₂ önce katalitik olarak H₂S'ye dönüştürülür. Ayrıca, LRSR (Sıvı Redoks Kükürt Geri Kazanımı) prosesi de kullanılmaktadır. Demir kompleksi içeren sulu çözelti H₂S'nin oksijenle oksitlenme reaksiyonunu katalize eder ve elemental kükürt ve su oluşur.

LRSR prosesinin avantajları, CO₂'ye göreceli duyarsızlık ve gaz ve H₂S miktarına (hacim ve konsantrasyon) göre yüksek esnekliktir. Yüksek CO₂ içeriği, rafinerilerde kullanılan Claus prosesinin uygulanmasını imkânsız hale getirir.

Teorik olarak ifade edilecek olursa kükürt giderme işlemi baca gazı için de kullanılabilir. Mevcut bilgilere (2005) göre yalnızca grafit üretimi için optimize edilmiş, İsviçre'deki bir tesiste uygulanmıştır.

Elde edilen çevresel faydalar

Proses gazı kükürt giderme, farklı kükürt bileşiklerinin (H₂S, COS ve CS₂) atmosfere salınan emisyonlarında önemli bir azalma sağlar.

Çapraz ortam etkileri

Sıvı demir kompleks çözeltisinin dejenere, toksik olmayan, biyolojik olarak parçalanabilen atık suyu. Kükürt, kükürt işleme endüstrisinde kullanılabilir.

İşletim verileri

Hollanda'daki SiC tesisindeki SO₂ emisyonları, (bakım amaçlı) durdurma dönemleri dahil bir ton %100 SiC başına 6,4 ila 11 kg arasında değişmektedir. ABD'deki SiC tesisleri COS ve CS₂'yi H₂S'ye dönüştürmez, bu yüzden bu bileşikler proses yoluyla uzaklaştırılmaz, bu da genel uzaklaştırma performansını düşürür.

Uygulanabilirlik

Bu teknik, proses gazı toplandığında uygulanabilir.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç Çevrenin korunması.

Örnek tesisler

Hollanda, Delfzijl'deki silisyum karbür tesisi- bkz. Tablo 7.57.

Referans literatür

[67, InfoMil - Hollandalı Yetkililer, 2004].

7.9.4.3 Enerji geri kazanımı**Tanım**

Proses gazının toplanması enerji geri kazanımı sağlar. Gaz PE folyo altında toplanır. Gazın yakıldığı ve enerjinin geri kazanıldığı enerji geri kazanım tesisine gönderilir. Elektrik, üretim prosesine geri yönlendirilir. Hollanda'daki SiC tesisi, enerji geri kazanımı tesisine sahip tek tesistir. Geri kazanılan enerji, şirketin enerji tüketiminin yaklaşık %15'i kadardır.

Elde edilen çevresel faydalar

Enerji geri kazanımı, silisyum karbür üretimi için gerekli elektriğin üretilmesinde kullanılan fosil yakıtları azaltır ve böylece küresel anlamda çevre üzerinde olumlu bir etki yaratır.

Çapraz ortam etkileri

Bu tekniğin uygulanmasının ilave NO_x emisyonlarına sebep olduğu bildirilmiştir.

İşletim verileri

Silisyum karbür üretimi yüksek miktarda enerji harcanan bir prosestir. Geleneksel fırın tesislerinin özgül enerji tüketimi bir ton SiC başına 7 ila 8 MWh arasında değişmektedir. Freiland fırın tekniğini kullanan tesislerde enerji ihtiyacı daha azdır (ör. bir ton SiC başına 6,2-7,2 MWh).

Hollanda'daki silisyum karbür tesisinde proses gazından enerji geri kazanımı sayesinde enerji tüketimi bir ton SiC başına 5,2- 6,2 MWh kadardır (bkz. Bölüm 7.9.3.5).

Uygulanabilirlik

Bu teknik, proses gazı toplama sistemine sahip silisyum karbür tesislerinde uygulanabilir.

Ekonomi

Veri gönderilmemiştir, ancak enerji tasarrufu üretilen bir ton SiC başına yaklaşık 1 MWh'dir.

Uygulama için itici güç

Proseste yüksek enerji verimi, çevrenin korunması.

Örnek tesisler

Hollanda, Delfzijl'deki silisyum karbür tesisi- bkz. Tablo 7.57.

Referans literatür

[67, InfoMil - Hollandalı Yetkililer, 2004].

7.9.4.4 DeNO_x teknikleri**Tanım**

Proses kaynaklı emisyonlar göz önünde bulundurulduğunda NO_x emisyonları düşük öneme sahiptir. Ancak, elektrik üretimi için gaz yakarken enerji geri kazanım tesisinin her zamanki gibi çalışması açısından önemlidir. Hollanda'daki tesisi geçmişte farklı deNO_x tekniklerini incelemiştir ancak bu herhangi bir somut uygulamayla sonuçlanmamıştır. Bunun, proses gazının bileşiminin debiye, ısı değere ve nem içeriğine göre değişmesinden kaynaklandığı belirtilmiştir.

Elde edilen çevresel faydalar

Bu teknik endüstriyel ölçekte henüz uygulanmamıştır ve bu nedenle faydaları bilinmemektedir.

Çapraz ortam etkileri

Bilgi gönderilmedi.

İşletim verileri

Bilgi gönderilmedi.

Uygulanabilirlik

Teknik başarılı olursa enerji geri kazanımı sistemine sahip silisyum karbür tesislerinde uygulanabilecektir.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç Çevrenin korunması.

Örnek tesisler

Bu teknik henüz endüstriyel ölçekte uygulanmamıştır.

Referans literatür

[67, InfoMil - Hollandalı Yetkililer, 2004].

7.9.4.5 Toz önleme

Tanım

SiC fırınlarından çıkan toz emisyonları büyük ölçüde fırınların çalıştırılma şekline bağlıdır. En yüksek toz emisyonları genellikle fırınlar parçalanırken ve ayrıca fırınlar "hava verilirken" gerçekleşir.

Aşağıdaki önlemler alınabilir:

- Fırınları parçalamadan önce uzun süre soğutma yapmak:
Fırınların parçalanması sırasında oluşan toz emisyonları, fırınları parçalamadan önce olabildiğince soğutarak ve böylece proses gazlarının ve tozun boşlukta kalma gücünü azaltarak düşürülebilir. Bu, fırın yüzeyine su püskürterek veya parçalamadan önce fırının soğuması için uzun süre bekleyerek yapılabilir
- Üflemlerin hızlıca söndürülmesi:
Havaya salınan emisyonları sınırlamak için üflemler olabildiğince hızlı bir şekilde söndürülmelidir. Bu genellikle fırın yüzeyi şarj malzemesiyle örtülerek yapılır
- İç ortamdaki geleneksel fırınlar için toz emisyonlarının "boru çıkışında" arıtılması:
Norveç'teki SiC tesislerindeki en önemli iki boru çıkışı önlemi, Arendal'daki torba filtre sistemi¹ ve Lillesand'da bacalara kurulan arıtma üniteleridir². Ayrıca, kok öğütme, şarj karıştırma ve arıtma tesislerinden çıkan toz emisyonlarını azaltmak için torba filtre sistemleri tesis edilmektedir. Norveç'teki üç tesisinin hepsinde (Tablo 7.57'de belirtilmektedir) iç ortama kurulu kok öğütme ve şarj karıştırma sistemleri ve ayrıca hammaddelerin taşınması için kapalı/iç ortam konveyör bantları bulunmaktadır. Tüm hammaddeler iç ortamda saklanmaktadır.

¹ Arendal'daki fırın salonlarından birinde duman toplama ve filtre sistemi kuruludur. Sistem, fırın salonu içinden proses gazlarını toplayıp konvansiyonel torba filtreye yönlendiren damperler ve fanlardan oluşur. Filtre sistemi, fırın salonundan çıkan tüm havayı işleyecek boyutta değildir. Filtre kapasitesi 750000 m³/s iken toplam hava yaklaşık 2 milyon m³/saat'tir. Bu nedenle, damperlerin ve fanların en ağır kirli proses gazları her an toplanacak şekilde çalıştırılması önemlidir. Örneğin, fırın parçalanırken parçalama işlemi sırasında oluşan tozun toplanması ve filtrelenmesi için bu fırının hemen üzerinde tavanda bulunan damperler kapatılmalıdır.

² Lillesand'da proses gazları ve toz fırın salonundan 28 **bacayla** uzaklaştırılmaktadır. Toz emisyonlarını azaltmak için 1998 yılında tüm bacalara elektrostatik filtrelerle benzeyen arıtma üniteleri takılmıştır. **Bacalardaki** fanların toplam kapasitesi 2 milyon m³/s'dir. Arıtma üniteleri toz emisyonlarını %30-35 azaltmaktadır.

Hollanda, Delfzijl'deki SiC tesisinde aşağıdaki temel önlemler uygulanmaktadır:

- Fırınlara parçalanması sırasında su püskürtme
- Mobil püskürtme sistemiyle tesis alanlarına su püskürtme
- Tesis alanlarının her gün süpürülmesi
- İşleme salonlarında ham petrolün parçalanması ve öğütülmesi sırasında filtre sistemleriyle toz azalma
- Depolama alanlarında kokun püskürtme suyuyla nemlendirilmesi (ıslatılması)
- Kum ve ince taneli ürünlerin kapalı kutularda saklanması
- Kok öğütme ve şarj karıştırma için toz emisyonunu engelleyen kapalı sistemler.

Elde edilen çevresel faydalar

Havaya salınan toz emisyonlarının azaltılması.

Çapraz ortam etkileri

Herhangi bir bilgi gönderilmedi.

İşletim verileri

Yukarıdaki paragrafta 'tanım' kısmında yer alanlar dışında başka bilgi gönderilmedi. Ayrıca Tablo 7.58 ve Tablo 7.59'da yer alan parçacık madde emisyonlarıyla ilgili verilere bakın.

Uygulanabilirlik

Bu teknik değişken ölçüde tüm silisyum karbür tesislerine uygulanabilir.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç Çevrenin

korunması.

Örnek tesisler

Norveç, Arendal ve Lillesand'taki silisyum karbür tesisleri.

Hollanda, Delfzijl'deki silisyum karbür tesisi- su püskürtme için bkz. Tablo 7.57.

Referans literatür

[67, InfoMil - Hollandalı Yetkililer, 2004].

7.9.4.6 Toprak ve yeraltı suyunun korunması

Tanım

Ham maddeleri iç ortamda depolamak ve su kullanmamak veya çok az kullanmaktan ayrı olarak geleneksel fırın düzeninde toprak ve yeraltı suyu kirliliğini önlemek için kok depolama katı, kok öğütme, şarj karıştırma ve fırın alanı için sıvıları tutmaya yönelik bir önlem uygulanabilir.

Freiland fırın düzeni için mevcut önlemler:

- Kok depolama katı, kok öğütme ve şarj karıştırma için sıvıları tutmaya yönelik önlemler
- Fırın alanının tabanında fırın tahliye suyunu toplayan bir sistem ile yeraltı izleme sisteminin birleştirildiği sıvıları tutmaya yönelik önlemler
- Kükürt giderme ünitesinde ve atık su arıtma ünitesinde sıvı geçirmez zemin
- Atık su teknelerinin tabanında sıvı geçirmez folyo kaplama.

Elde edilen çevresel faydalar

SiC proses faaliyetlerinden çıkıp toprağa ve yeraltı sularına boşaltılan katı ve atıkların en aza indirilmesi.

Çapraz ortam etkileri

Bu tekniğin uygulanmasının sebep olduğu herhangi bir dezavantaj bildirilmemiştir.

İşletim verileri

Yukarıdaki paragrafta 'tanım' kısmında yer alanlar dışında başka bilgi gönderilmedi.

Uygulanabilirlik

Bu teknik değişken ölçüde tüm silisyum karbür tesislerine uygulanabilir.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç Çevrenin korunması.Örnek tesisler

Hollanda, Delfzijl'deki silisyum karbür tesisi- bkz. Tablo 7.57.

Referans literatür

[67, InfoMil - Hollandalı Yetkililer, 2004].

7.9.5 Silisyum karbür için Mevcut En İyi Teknikler

Mevcut En İyi Teknikleri (MET) Bölümü ve içeriğinin anlaşılması için genel bilgiler Bölüm 7.1.5.'te yer almaktadır.

2005 yılında silisyum karbür, geleneksel (iç ortamda veya dış ortamda) ve freiland (dış ortamda) olmak üzere iki farklı fırın düzeni kullanılarak elektrik dirençli fırınlarda gerçekleşen kesikli bir proseste silika (kuartz) ve karbonun (kok, kömür) yüksek sıcaklıkta kimyasal reaksiyona girmesiyle üretilmekteydi- bkz. Bölüm 7.9.2.

Freiland düzeni, çevresel sistemlerin (kükürt giderme ünitesi, enerji geri kazanım tesisi, atık su arıtma tesisi) kullanılmasını sağladığından geleneksel düzene göre çevre üzerinde daha az etkiye sahiptir. Ancak, freiland fırın tesisi proses gazı toplanmadan çalıştırılırsa bu düzen de geleneksel düzenle benzer çevresel etkilere sahip olur.

Freiland düzeninde toz önleme teknikleri kullanılabilir. Toz önleme ve toz toplama sistemleri, fırınlar iç ortamdayken geleneksel düzen için kullanılabilir.

Silisyum karbür topluluğunda freiland fırınla silisyum karbür üretimi için geleneksel fırına kıyasla emisyon seviyelerinin daha düşük olmasını sağlayan bazı teknik olanaklar bulunduğu dair genel bir kanı söz konusudur. Bunlar, Bölüm 7.9.4.2 'de açıklandığı gibi kükürt giderme ünitesinin kurulması ve Bölüm 7.9.4.3'te açıklandığı gibi enerji geri kazanım ünitesinin kullanılması şeklinde daha önce kanıtlanmış olanaklardır.

MET uygulanması kullanılan fırın düzenine göre farklılık gösterdiğinden geleneksel fırın düzeni ve freiland düzeni için çıkarılan MET sonuçları aşağıdaki gibidir.

Geleneksel fırın düzeniyle silisyum karbür üretiminde MET şu şekildedir:

1. Silisyum karbür tesisinin hammadde tasarrufu sağlayacak ve SiC üretiminin çevre üzerindeki etkisini azaltacak şekilde tasarlanması, işletilmesi ve bakımının yapılması - bkz. Bölüm 7.9.2 ve 7.9.3.

Not:

Çalışanların güvenliğini ve sağlığını göz önünde bulundurmak da önemli bir hedeftir.

2. Bir ton %100 SiC başına 7-8 MWh elektrik ve hammadde olarak 2,8-2,9 ton silika ve pet kok kullanılması - bkz. Bölüm 7.9.2 ve 7.9.3.5.

3. H_2S , SO_2 ve diğer S bileşiklerinin havaya salınan emisyonlarını en aza indirmek için birincil önlem olarak kükürt içeriği olabildiğince düşük, tercihen ortalama %1,5'in altında ve mutlak surette %2,5'in üzerinde olmayan kok kullanılması (bkz. Bölüm 7.9.3.1 ve 7.9.4.1).
4. Aşağıdaki gibi prosese entegre önlemler, boru sonu ve toz azalma tekniklerini birlikte uygulayarak toz üretimi ve emisyonlarının olabildiğince düşürülmesi (bkz. Bölüm 7.9.3.1 ve 7.9.4.5):
 - Fırınları parçalamadan önce uzun süre soğutma yapmak
 - Fırın yüzeyini şarj malzemesiyle örterek üflemlerin hızlıca söndürülmesi
 - Üretim salonlarındaki toz emisyonlarını azaltmak için torba filtre sistemi veya elektrostatik filtrele benzeyen arıtma üniteleri kullanılması
 - Hammaddelerin iç ortamda depolanması
 - Hammaddelerin taşınması için kapalı/iç ortam konveyör bantları
 - Kok öğütme, şarj karıştırma ve arıtma tesislerinde torba filtre sistemleri kullanılması (iç ortamlara konulacak).
5. Toz emisyon seviyelerinin bir ton %100 SiC başına 13 kg ile sınırlandırılması- bkz. Bölüm 7.9.3.1.

Not:

MET seviyesi, Norveç'te kullanılan ölçüm yöntemine göre bildirilmiştir.

6. Hammaddeleri iç ortamda depolayarak, tüm faaliyetlerde çok az su kullanarak ve gerekiyorsa kok depolama, kok öğütme, şarj karıştırma ve fırın alanında zeminlerde sıvı tutucu önlemler uygulayarak toprağın (ve yeraltı suyunun korunması (bkz. Bölüm 7.9.3.3 ve 7.9.4.6).

Freiland fırın düzeniyle silisyum karbür üretiminde MET şu şekildedir:

1. Silisyum karbür tesisinin hammadde tasarrufu sağlayacak ve SiC üretiminin çevre üzerindeki etkisini azaltacak şekilde tasarlanması, işletilmesi ve bakımının yapılması- bkz. Bölüm 7.9.2 ve 7.9.3.
Çalışanların sağlığının ve güvenliğinin dikkate alınması da önemli bir hedeftir.
2. Bir ton %100 SiC başına 6,2-7,2 MWh elektrik ve hammadde olarak 2,8-2,9 ton silika ve pet kok kullanılması- bkz. Bölüm 7.9.2, 7.9.3.5 ve 7.9.4.3.
3. Kükürdü uzaklaştırmak ve gazdaki enerjiyi geri kazanmak için gaz toplama ekipmanı kurulması (Bkz. Bölüm 7.9.4.2 ve 7.9.4.3).
4. Havaya salınan SO_2 emisyonlarının bir ton %100 SiC başına 6,4-11 kg'a düşürülmesi. Hollanda'da buna, COS ve CS_2 'nin H_2S 'ye katalitik dönüşümü ve ardından şelatlı demir prosesi kullanarak H_2S 'nin elemental kükürde oksitlenmesi dahil olmak üzere kükürt giderme teknikleri uygulanarak ulaşılmaktadır (Bkz. Bölüm 7.9.3.1, 7.9.4.1 ve 7.9.4.2).

Bir ton %100 SiC başına 6,4-11 kg SO_2 seviyesine ulaşamazsa düşük kükürtlü koklar kullanılmalıdır.

5. Gaz yakma ve elektrik üretimi sistemi kullanarak üretilen bir ton SiC başına yaklaşık 1 MWh enerji geri kazanacak şekilde proses gazından enerji geri kazanımı yapmak (Bkz. Bölüm 7.9.3.5 ve 7.9.4.3).

6. Aşağıdaki gibi prosese entegre önlemler, boru çıkışı ve toz azalma tekniklerini birlikte uygulayarak toz üretimi ve emisyonlarının düşürülmesi (bkz. Bölüm 7.9.3.1 ve 7.9.4.5):
 - Fırınların parçalanması sırasında su püskürtülmesi (bu yöntem kullanılırsa kapalı fırın püskürtme suyu devresi ve atık su arıtma sistemi kullanılmalıdır)
 - Mobil püskürtme sistemiyle tesis alanlarına su püskürtme
 - Tesis alanlarının her gün süpürülmesi
 - Hammaddelerin iç ortamda depolanması; kok dışarıda depolanırsa su püskürtülerek ıslatılmalıdır
 - Hammaddelerin taşınması için kapalı/iç ortam konveyör bantları
 - Kok öğütme ve şarj karıştırma için kapalı sistemler.
7. Toz emisyon seviyelerinin bir ton %100 SiC başına 2,5 kg ile sınırlanması- bkz. Bölüm 7.9.3.1 ve 7.9.4.5.

Not:

MET seviyesi, Hollanda'da kullanılan ölçüm yöntemine göre bildirilmiştir.

8. Aşağıdaki tekniklerden biri veya birden fazlası kullanılarak toprağın ve yeraltı suyunun korunması (bkz. Bölüm 7.9.3.3 ve 7.9.4.6):
 - Kok depolama katı, kok öğütme ve şarj karıştırma için sıvıları tutmaya yönelik önlemler
 - Fırın alanının tabanında fırın tahliye suyunu toplayan bir sistem ile yeraltı izleme sisteminin birleştirildiği sıvıları tutmaya yönelik önlemler
 - Kükürt giderme ünitesinde ve atık su arıtma ünitesinde sıvı geçirmez zemin
 - Atık su teknelerinin tabanında sıvı geçirmez folyo.

7.10 Zeolitler

7.10.1 Genel bilgiler

7.10.1.1 Giriş

Zeolitler, su moleküllerinin kafes içindeki boşluklarda tutulduğu açık üç boyutlu bir yapıya sahip, sodyum (ağırlıklı olarak), potasyum, kalsiyum, magnezyum ve diğer katyonların doğal veya sentetik alüminyum silikatlarıdır. Sentetik zeolitler uygulama alanlarına göre tasarlanır. Bu, temel sodyum siliko-alüminat üretmek için gereken çalışma koşulları ve iyon değişimi, değerli metal eklentisi, asitle veya termal işlemler, granülasyon gibi bitirme işlemleri sayesinde gerçekleştirilir [6, CEFIC, 2002]. Zeolitler, kalsiyum ve magnezyum için ayırma maddesi, gaz ve su absorblayıcı (ör. kurutma, saflaştırma, ayırma) olarak deterjan endüstrisinde kullanılmaktadır- bu nedenle genellikle 'moleküler elek' olarak adlandırılırlar ve petrol rafinerisinde, petrokimya endüstrisinde ve ara organik ürünlerin sentezinde kullanılan katalizörlerin temelini oluştururlar.

Zeolitler, sentetik zeolitlerin endüstriyel ölçekte kullanılabilir hale geldiği 1950'li yıllarda endüstriyel önem kazanmıştır. O zamandan beri dünya genelinde iyon değişimi, absorpsiyon ve kataliz alanlarında kullanımı sürekli artmıştır. Klasik zeolitlerde bulunan alüminyum ve silikonun yerini yeni zeolitlerde kısmen başka elementler almıştır [58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004], [87, Ullmann's, 2001].

Zeolit üretim kapasitesi ve üretimi, adsorpsiyon, deterjan ve katalizör gibi ana kullanım sektörlerindeki tüketimine göre belirlenir. 2002 yılında Avrupa'daki zeolit üretim hacmi aşağıda Tablo 7.62 'de verilmektedir.

Zeolitler kimyasal olarak anyonik yapısındaki Si/Al oranına göre farklılaşır. Bu, silikalitte (alüminyum içermeyen kristal silika modifikasyonu) 1 (Zeolit A'da) ve s arasında değişir.

Endüstriyel açıdan en önemli sentetik zeolit, zeolit A olup bunu Si/Al oranları 1,5/3 olan zeolit X ve Y takip etmektedir. Zeolitlerin asit direnci ve ısıl kararlılığı, Si/AL oranı arttıkça artar [13, EIPPCB, 2000], [48, W. Buchner ve ark., 1989].

Dünya genelinde deterjan maddesi olarak kullanıldığından Zeolit A (kimyasal formülü: $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27 \text{ H}_2\text{O}$) en fazla miktarda üretilmektedir ve büyük ve sürekli genişleyen moleküler elek ailesinin en önemli tek ürünüdür [13, EIPPCB, 2000].

Hammaddeler, alüminyum hidroksitin kostik sodada çözülmesiyle hazırlanan sodyum alüminat çözeltisi ve sodyum silikat çözeltisidir. Reaksiyon genellikle, zeolit jelin çöktildiği karıştırılmalı reaktörde gerçekleşir. Bu jel daha sonra yıkanır ve filtrelendir. Zeolit kurutulup katı madde olarak gönderilir veya süspansiyon haline getirilip bu şekilde satılır ya da her iki formda gönderilir [6, CEFIC, 2002].

Çoğu deterjan üreticisi zeolit tozu yerine zeolit çamuru kullanmayı tercih eder. Bu durumda filtrelenen zeolite hızlı çökmeyi engelleyen su ve süspansiyon stabilizatörü eklenir. Aksi takdirde zeolit spreyle kurutulur [13, EIPPCB, 2000].

Reaksiyon koşulları ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranı, reaksiyon sıcaklığı, kalma süresi, karıştırma yoğunluğu vs.) değiştirildiğinde katalizatör (izomerizasyon, alkilasyon vs.) üretiminde yaygın olarak kullanılan zeolit Y veya zeolit ZSM gibi diğer zeolit türleri elde edilir [6, CEFIC, 2002].

Kuru zeolit üretiminde havaya salınan emisyonlar sorun teşkil eder ve kurutucudan ve ileri işleme prosesinden çıkan havalandırma akımlarındaki toz emisyonları dikkate alınmalıdır. Suyla salınan emisyonlar önemsizdir: genellikle ana sıvı ve yıkama suyu konsantredir; buharlaşan su kirlenici bulunmaz, tuzların bulunduğu geri kalan kısım ise reaktöre geri gönderilir. Atık oluşumu ihmal edilebilir düzeydedir [6, CEFIC, 2002].

7.10.1.2 Ürün kimliği

Zeolitler, çeşitli oranlarda silika (SiO_2) ve alümina (Al_2O_3) ile metal oksitlerden oluşan bir yapıya sahip kristal, hidratlı alüminosilikatlardır. Bunlar, sodyum hidroksit, alümina hidrat ve sodyum silikatın reaksiyonu sonucu elde edilen jelin veya katı alüminosilikatın hidrotermal işleme tabi tutulmasıyla elde edilir. Başlangıçta elde edilen ürünün veya doğal olarak oluşan analogun bir bölümü, diğer katyonları dahil etmek için iyon değiştirme işlemine tabi tutulabilir. Özel zeolitler, kristal yapısını ve yapısında en fazla bulunan katyonu gösteren isimlerle tanımlanır, ör. KA, CaX, NaY [58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004].

7.10.1.3 Fiziksel ve kimyasal özellikler

7.10.1.3.1 Fiziksel özellikler

Zeolitin fiziko-kimyasal özelliklerinden çoğu genel olarak Tablo 7.61'de gösterildiği gibi yapısındaki alüminyum içeriğine göre belirlenir [58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004].

Tip	Formül	Gözenek Boyutu (Å)	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (molar oran)
Zeolit A	$\text{Na}_{12} \{(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}\} 27 \text{ H}_2\text{O}$	4,1	2,0 – 2,5
Zeolit X	$\text{Na}_{86} \{(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}\} 264 \text{ H}_2\text{O}$	7,4	2,0 – 3,0
Zeolit Y	$\text{Na}_{56} \{(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}\} 250 \text{ H}_2\text{O}$	7,4	3,0 – 5,5
Zeolit L	$\text{K}_9 \{(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{27}\} 22 \text{ H}_2\text{O}$	7,1	6,0 – 10,0
Zeolit P	$\text{Na}_6 \{(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_6\} 15 \text{ H}_2\text{O}$	3,1 x 4,5 2,8 x 0,48	2,0 – 5,0
Mordenit	$\text{Na}_{8,7} \{(\text{AlO}_2)_{8,7}(\text{SiO}_2)_{39,3}\} 24 \text{ H}_2\text{O}$	6,7 x 7,0	8,0 – 10,0
ZSM 5	$\text{Na}_{0,3} \text{H}_{3,8} \{(\text{AlO}_2)_{4,1}(\text{SiO}_2)_{91,9}\}$	5,4 x 5,5 5,1 x 5,5	30 – s
ZSM 11	$\text{Na}_{0,1} \text{H}_{1,7} \{(\text{AlO}_2)_{1,8}(\text{SiO}_2)_{94,2}\}$	5,1 x 5,5 5,1 x 5,5	25 – s

Tablo 7.61: Farklı tipteki zeolitlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri [58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004]

Alkali (sodyum) metal içeren sentetik zeolitler normalde renksiz kristal tozlardır. Zeolitler iyon değişimi veya safsızlıklar nedeniyle geçiş metali içeriyorsa renklidir. Sentezlenen zeolitlerin birincil parçacığı ortalama 0,1 ila 15 μm boyutundadır. Tek kristal genellikle büyük agregalar oluşturur. Isıtıldığında hidratlı zeolitler su salar.

Pek çok zeolit, kristal yapıya zarar vermeden adsorbe edilen sudan neredeyse tamamen arındırılabilir. Bu aktivasyon normalde 400 ila 700 $^{\circ}\text{C}$ arasında gerçekleşir. Serbest gözenek hacimleri daha sonra misafir moleküllerin adsorpsiyonunda kullanılabilir. Açık yapılarına rağmen zeolitler iyi ısı kararlılığına sahiptir.

7.10.1.3.2 Kimyasal özellikler

Güçlü asitler, yapılarındaki alüminyum atomlarını çözüp daha sonra kristal yapıyı parçalayarak Zeolit A ve Zeolit Y gibi düşük silikalı zeolitleri ayrıştırır. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı arttıkça zeolit daha az hassas hale gelir ancak yüksek silikalı zeolitler güçlü asitlerde bile yapısal olarak daha karardır. Bununla birlikte, zeolitlerin iyon değişim kapasitesi $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı arttıkça azalır.

7.10.1.4 Üretim miktarları

Zeolitler ilk başta esas olarak adsorpsiyon için kullanılıyordu, şu an ise en fazla deterjanlarda kullanılmaktadır. Batı Avrupa'da zeolitler deterjan maddesi olarak fosfatların yerine kullanılmaktadır.

Avrupa CEFIC üyesi ülkelerde 2002 yılındaki üretim hacimleri farklı zeolit türlerine göre ayrılarak Tablo 7.62'de verilmektedir.

Zeolit tipi	Üretim (ton/yıl)
Zeolit A	500000
Zeolit Y	75000
Zeolit X	Yayımlanmadı
Özel kimyasallar	Yayımlanmadı

Tablo 7.62: Avrupa CEFIC üyesi devletlerde 2002 yılındaki Zeolit üretimi miktarları [58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004]

7.10.1.5 Ürün uygulamaları

Zeolitler çok sayıda farklı uygulamada kullanılabilir. Kullanım alanları aşağıdaki gibi gruplandırılabilir:

- İyon değişimi
- Adsorpsiyon
- Kataliz
- Diğer uygulamalar.

7.10.1.5.1 İyon değişimi

Üretilen sentetik zeolitlerin (A zeolitler) büyük kısmı iyon değiştirici olarak deterjanlarda kullanılır. Deterjan maddesi olarak kullanılan Zeolit A'nın işlevi yıkama suyundan gelen Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarını zeolitten gelen Na^+ iyonlarıyla değiştirerek birincil kalsiyum tuzlarının çökmesini engellemektir. Ayrıca, zeolit metal iyonları adsorbe eder ve böylece deterjan bileşiminin ağırtma etkisini destekler.

7.10.1.5.2 Adsorpsiyon

Zeolitler, geniş kullanım alanına sahip önemli adsorbanlardır. En yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olmalarının yanı sıra aynı zamanda yüksek seçicilik gösterirler, bu da zeolit tasarım ve üretim sürecinin önemli bir parçasıdır. Genel olarak adsorpsiyon teknolojisi, statik ve dinamik uygulamalar olarak adlandırılan iki gruba ayrılır.

Statik uygulamalara örnek:

- Isıgeçirmez cam
- Soğutucu çevrimleri
- Hücresel olmayan poliüretan sistemler.

Dinamik uygulamalara örnek:

- Doğal gazın, ayrışım gazının, organik çözücülerin ve havanın kurutulması gibi dinamik su adsorpsiyon prosesleri
- Hava ve gazların saflaştırılması (A ve X zeolitler)
- Maddelerin ayrılması.

7.10.1.5.3 Kataliz

Zeolit katalizörler, petrol ürünlerinin rafinesi (FCC prosesi/hidro parçalama), petrokimya ve organik ara madde sentezi, çevre koruması gibi farklı alanlarda kullanılır.

7.10.1.5.4 Diğer uygulamalar

- Reaktif maddeler için taşıyıcı veya toplayıcı
- Çatlama önleyici madde
- Gıdalarda topaklanma önleyici madde
- Plastik katkı maddesi
- Kozmetik ürün katkı maddesi.

7.10.2 Uygulanan prosesler ve teknikler

Zeolitlere ait üretim prosesleri aşağıdaki gruplara ayrılabilir:

- Hammadde depolama
- Sentez
- Katıların yıkanması, sıvı filtreleme
- Stabilizasyon
- Granülasyon
- Kurutma ve aktivasyon
- Depolama.

7.10.2.1 Hammaddeler

Sentetik zeolitlerin üretiminde kullanılan hammaddeler, sulu alkali metal silikat çözeltileri (ör. su camı) ve alüminat (ör. sodyum alüminat) veya alüminyum hidroksit ve sodyum hidroksit çözeltisi. Başka hammaddelerle sentezler de yapılmaktadır ancak bunlar çok önemli değildir.

7.10.2.1.1 Su camı

Su camı ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n \text{SiO}_2$, burada $n = 2$ to 4), sulu sodyum silikat çözeltisidir. Ayrıntılı bilgi için bkz. Bölüm 7.8 ve [58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004].

7.10.2.1.2 Sodyum alüminat

Sodyum alüminat (AlNaO_2), katı veya sulu çözelti olarak bulunur. Bazı durumlarda sodyum alüminat, sodyum hidroksit çözeltisi ve alüminyum hidroksit kullanılarak yerinde üretilir.

Sodyum alüminat çözeltisi aşındırıcıdır ve yanıklara sebep olur. Kullanımı sırasında göz ve el koruması ve aerosol veya buhar oluşumu varsa solunum sistemi koruyucu gibi kişisel koruyucu donanımlar kullanılmalıdır [58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004].

7.10.2.1.3 Sodyum hidroksit çözeltisi

Sodyum hidroksit çözeltisi (NaOH), katı veya sulu çözelti olarak bulunur. Aşındırıcıdır ve ciddi yanıklara neden olur. Kullanımı sırasında yukarıda Bölüm 7.10.2.1.2'de belirtilenlere eşdeğer kişisel koruyucu donanımlar kullanılmalıdır. Ayrıca Klor-Alkali Üretim Endüstrisi ile ilgili MET-Ref'e bakın.

7.10.2.1.4 Alüminyum hidroksit

Alüminyum hidroksit $\{Al(OH)_3\}$ katı bir maddedir. Tehlikesiz olarak sınıflandırılrsa da ince parçacıklı maddelerin kullanılması sırasında gerekli normal koruyucu önlemler alınmalıdır.

7.10.2.1.5 Hammaddelerin depolanması

Sıvı hammaddeler genellikle kapalı çelik tanklarda depolanır. Su camının sodyum alüminat veya sodyum hidroksit ve metallerle veya metal bileşiklerle reaksiyonundan dolayı teknik kurallar (ör. Alman DECHEMA e.V. kuralları) uygulanır.

7.10.2.2 Üretim prosesi- sentetik zeolitler

Tek fazlı mikro kristal zeolit tozu sentezi normalde üretim prosesinin son aşaması değildir. Diğer özellikler de önemlidir. Pek çok uygulamada sentezlenen zeolitin, iyon değişimi, alüminyumdan arındırma veya asitle muamele gibi proseslerle kimyasal veya fiziksel olarak modifiye edilmesi gerekir. Son olarak, adsorpsiyon veya kataliz uygulamalarının çoğunda genellikle bağlayıcılar içeren şekil verilmiş ürünlere ihtiyaç vardır. Zeolit üretimi, zeolitlerin tipine ve uygulamasına bağlı olarak tek tip bir proses değil oldukça kendine özgü bir proses olan ve özelleştirilmiş proseslerden oluşan özel bir proses yelpazesi oluşturmayı amaçlayarak iyi tanımlanmış bir dizi özel adımdan oluşan gerçek sentezden daha fazlasını içerir.

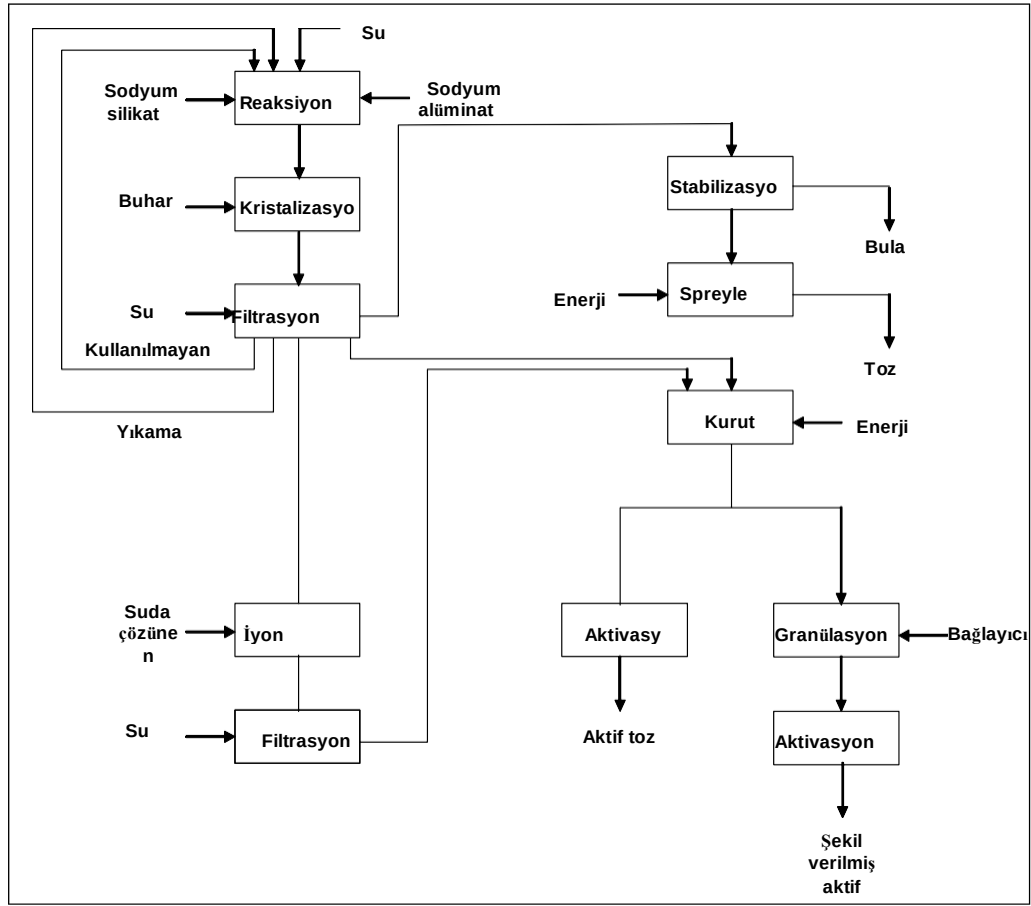
7.10.2.2.1 Sentetik zeolit A üretimi

Deterjan zeolitlerinin ticari üretiminde iki proses kullanılır:

- Alüminosilikat hidrojel yöntemi
- Kalsine edilmiş kaolin kili kristalizasyonu (az önemlidir).

Sodyum alüminat ve sodyum silikat (su camı) kullanılan hidrojel yöntemi en yüksek öneme sahiptir. Zeolit üretim prosesinde sodyum silikat ve sodyum alüminat çözeltisi karıştırılarak amorf sodyum alüminosilikat elde edilir. Bu malzeme hidrotermal olarak kristalize edilerek zeolit A elde edilir ve ardından başka işlemlerden geçirilerek bulamaç veya kuru toz elde edilir [58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004].

Zeolit A üretim prosesinin akış şeması Şekil 7.34'te verilmektedir.



Şekil 7.34: Zeolit A üretim prosesinin akış şeması [58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004]

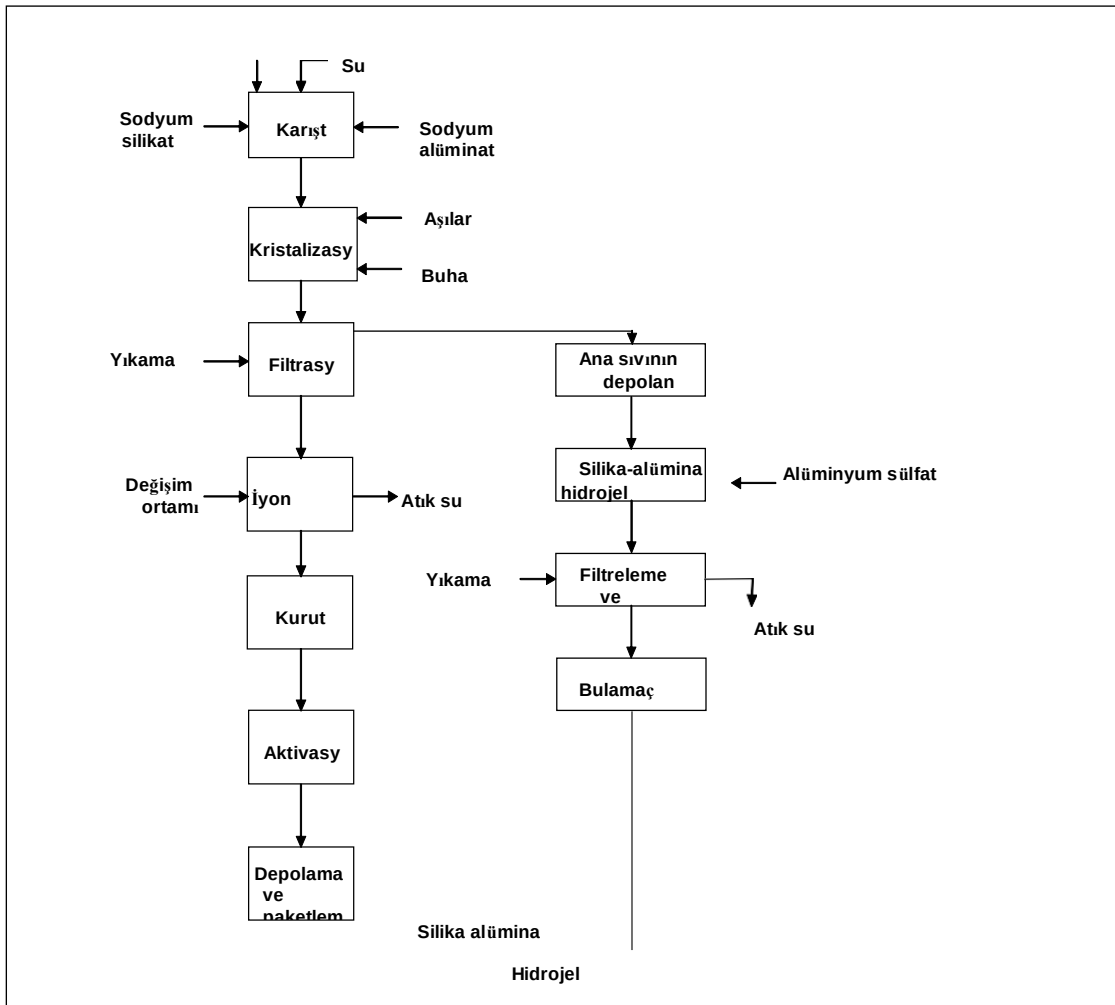
Stabilizasyon ve/veya spreyle kurutma yoluyla işledikten sonra zeolit A deterjan maddesi olarak kullanılır. İlave proses adımları (kurutma ve aktivasyon veya kurutma, granülasyon ve aktivasyon), sodyumu potasyum, kalsiyum, lityum ve başka iyonlarla değiştirmek için farklı tuzlar kullanarak zeolit A'nın gözenek yapısının değiştirilmesini sağlar. Zeolit filtrelenir, yıkanır ve kurutulur. Kullanım alanına göre doğal kil, su camı gibi bağlayıcılar kullanarak zeolite şekil verilir veya zeolit doğrudan toz olarak aktif hale getirilir. Bu tür ürünlerin tipik kullanım alanı adsorpsiyon uygulamasıdır.

7.10.2.2 Sentetik zeolit Y üretimi

Piyasada satılan Y zeolitler, 5,0-5,6 arasında bir $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranına sahiptir. Prensip olarak daha yüksek SiO_2 içeriğine sahip malzemeler doğrudan sentez yoluyla üretilir. Zeolit Y, sıvı ayrıştırma ve hidro ayrıştırma katalizörlerinin zeolit bileşenlerinin temeli olarak kullanılır.

Hammaddeler (sodyum silikat (su camı) ve sodyum alüminat) ve aşırı kristali karıştırılır. Kristalizasyon 85- 100 °C sıcaklıkta gerçekleşir. İyi kristalleşmiş zeolit Y elde etmek için gereken süre 12-48 saattir. Bazı durumlarda kuvvetli karıştırma yabancı fazların oluşumuna neden olabilir. Ayrıca, ısıtma süresi çok uzunsa bu da daha kararlı zeolit P oluşumuna neden olabilir [58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004].

Zeolit Y üretim prosesinin akış şeması Şekil 7.35'te verilmektedir.



Şekil 7.35: Zeolit Y üretim prosesinin akış şeması [58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004]

Sodyum içeriğinin fazla olması zeolit Y bazlı katalizörün performansına zarar verebileceğinden zeolitin sodyum içeriğini azaltmak/yok etmek için iyon değişimi prosesi uygulanmalıdır.

7.10.2.2.3 Diğer sentetik zeolit formlarının üretim prosesleri

Zeolit P üretim prosesi zeolit Y'nin üretim prosesiyle oldukça benzerdir, zeolit X'in üretim prosesi ise zeolit A ile benzerdir.

Diğer üretim proseslerinin endüstriyel önemi düşüktür. Bu tür proses örneklerinden biri, 120-180 °C sıcaklıkta basınç kaplarında gerçekleştiği sürece zeolit A veya zeolit Y'den farklı olan zeolit ZSM 5 sentezidir. Zeolit ZSM 5, şablon bileşiklerle veya bunlar olmadan kristalleştirilebilir. Elde edilen kristal süspansiyonu zeolit A veya Y prosesi için belirtilen şekilde işleminden geçirilir. Organik şablon bileşikler kullanılırsa ZSM 5 gözeneklerinden kalsine edilmelidir.

Zeolit ZSM 5'e ek olarak organik şablonlarla aşağıdaki zeolitler üretilir: ZSM 11, Offretit, ZK 5, Ω, Losod, β, ZSM 34, ZSM 39, FU-1 ve Theta-1.

7.10.3 Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri

7.10.3.1 Hammadde ve su tüketimi

Sentetik zeolit üretiminde suyla (yıkama ve isteğe bağlı iyon değişim prosesi için) birlikte iki ana hammadde kullanılır. Bunlar sodyum alüminat ve su camıdır, diğer suda çözünür tuzlar ve bağlayıcılar ise daha az öneme sahiptir.

Zeolit üretiminde hammadde ve su tüketimi, Tablo 7.63'te verilmektedir.

	Kullanılan hammaddeler	Tüketim t/t zeolit
Zeolit A	Su camı	0,636 (*1)
	Alüminyum hidroksit	0,606 (*1)
	Su	19,1
Zeolit P	Su camı	Bilgi yok
	Sodyum alüminat	Bilgi yok
	Su	Bilgi yok
Zeolit X	Su camı	Bilgi yok
	Sodyum alüminat	Bilgi yok
	Su	Bilgi yok
Zeolit Y	Sodyum alüminat	0,480(*1)
	Su camı	0,615(*1)
	Su	<20
*1 – susuz form		

Tablo 7.63: Sentetik zeolit üretimi için hammadde ihtiyacı [58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004]

7.10.3.2 Enerji tüketimi

En büyük enerji talebi, zeolitlerin kurutulması, kristalizasyon sırasında (doğrudan) ısıtma ve (isteğe bağlı) aktivasyon süreci sonucunda oluşur.

Kurutma ve aktivasyon (doğrudan doğal gazla yanan kurutucular, sıcak hava kullanan dolaylı kurutucular) için kullanılan teknolojiye bağlı olarak gerekli enerji girdisi, ateşleme prosesleri veya yüksek basınçlı buharla ısı değişimi yoluyla sağlanır.

Zeolit üretiminde enerji tüketimi, Tablo 7.64 'te verilmektedir.

Enerji tüketimi	GJ/t zeolit
Deterjan zeolitleri A	11,2- 26,7 ⁽¹⁾
Özel kimyasallar	5,5- 15,0 ⁽²⁾
1. aralığı zeolit tipinin ve modifikasyonuna bağlı olarak 2. zeolit çamuru ve zeolit tozu için geçerlidir	

Tablo 7.64: Zeolit üretiminde enerji tüketimi [58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004]

7.10.3.3 Emisyon seviyeleri

7.10.3.3.1 Havaya salınan emisyonlar

Toz emisyonları genel olarak kurutma ve aktivasyon prosesi sırasında ve aynı zamanda doğal bağlayıcılar gibi tozların kullanımı sırasında da oluşur. Çevreye salınan parçacık miktarı ve emisyon hacimleri, kullanılan kurutma ve aktivasyon teknolojisine bağlıdır. Doğal gaz ateşlemeli doğrudan kurutma ve aktivasyon prosesleri, ilave CO₂, CO, NO_x emisyonuna ve diğer yanıcı maddelerin (ör. petrol veya kömür) kullanılması durumunda SO₂ emisyonlarına neden olur.

Zeolit üretiminde toz parçacık salınımları Tablo 7.65'te verilmektedir.

Parçacık emisyonu	kg/t zeolit
Zeolit A tozları	~ 0,8
Özel kimyasallar	~ 1,5

Tablo 7.65: Zeolit üretimi sırasında toz parçacık salınımları [58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004]

7.10.3.3.2 Suya salınan emisyonlar

Çözünür tuzları ve kullanılan reaktantları uzaklaştırmak için üretilen zeolitlerin yıkanması gerekir. Bu prodesten çıkan atık su normalde geri dönüştürülür veya atık su arıtma tesislerinden geçirildikten sonra doğal su yollarına (deniz, göl) boşaltılır.

Zeolit üretiminde üretilen atık su miktarları Tablo 7.66'da verilmektedir.

Atık su üretimi	m ³ /t zeolit
Ortalama	17,7
En düşük	3,6
En yüksek	28,2

Tablo 7.66: Zeolit üretimi sırasında atık su üretimi [58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004]

7.10.3.3.3 İyon değişimi prosesinden kaynaklı suya salınan emisyonlar

Zeolit adsorbanlarının üretiminde görünür gözenek çapını arttırmada veya azaltmada kullanılan en önemli teknikler iyon değişiminin gerçekleştiği tekniklerdir. Zeolit A gözenek çapları, sodyum iyonlarının kalsiyum veya potasyum iyonlarıyla değiştirilmesiyle modifiye edilir. Katalizör zeolit Y'nin de iyon değişimiyle modifiye edilmesi gerekir. Bu nedenle, sentetik zeolit A veya Y'nin üretim süreci sırasında suya salınan tipik emisyonlardan ayrı olarak ilgili iyon değişim prosesinden çıkan katı madde ve tuz emisyonlarının ve pH ve sıcaklık değişiminin de dikkate alınması gerekir.

Çoğu durumda ana sıvılar ekonomik nedenlerle geri dönüştürülür. Özel zeolitlerin üretiminde şablon bileşiklerin kullanılması daha büyük sorunlar teşkil eder. Organik bileşiklerin ana sıvıda oksitlenmeye parçalanması zordur. Bu nedenle, iki aşamalı bir program düşünülmüştür. Birinci adım sentezdeki bileşik miktarını en aza indirmektir ve ikinci adım için özel atık su arıtma işlemi gerekir.

7.10.3.3.4 Katı atıklar

Zeolit üretiminde kullanılan verimli proseslerden dolayı yalnızca çok az miktarda katı atık oluşur. Zeolit üretimi ve ilgili süreçlerde tehlikeli atık oluşumu söz konusu değildir. Mümkün olduğu yerlerde proses atıkları geri dönüştürülür. Hammaddeler, su ve enerjinin geri dönüştürülmesi zeolit üretim sürecinin ayrılmaz bir parçasıdır ve hem çevresel etkiyi hem de üretim maliyetlerini azaltmak için gerçekleştirilir.

7.10.3.4 Diğer çevresel hususlar

Ürün geri dönüştürme

Zeolit ürünleri, pek çok ürün ve preparat türünde bileşen olarak kullanılır. Bu nedenle doğrudan geri dönüşümle zeolitlerin geri kazanılması uygulanabilir bir seçenek değildir.

Kaza sonucu kirlilik

Kimyasallar kullanılırken kaza sonucu kirlilik riski daima mevcuttur. Ancak, zeolit ürünleri çok düşük risk teşkil eder ve çoğu durumda insanlar ve çevre için zararsız olarak sınıflandırılır. Almanya'da, aktif olmayan zeolitler su için tehlikeli (sınıf 1) olarak sınıflandırılır. Bitmiş ürünlerle ilgili sorun bulunmasa da hammaddelerin kullanımına bağlı riskler söz konusudur. Ancak, bu riskler iyi bilinmektedir ve tüm şirketler bu malzemeleri kullanırken gerekli korumayı sağlayacak önlemleri almaktadır.

7.10.4 Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler

Giriş: Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler – bkz. Bölüm 7.1.4

Zeolit üretim prosesi kesikli veya sürekli ünite işlemleri olarak ikiye ayrılır. Üretim adımlarında piyasada satılan ekipmanlar kullanılır. Bazı durumlarda proses verimini artırmak ve daha yüksek ürün kalitesi gereksinimlerini karşılamak için ekipman modifiye edilir.

Sentetik zeolit üretimi, çevre üzerindeki farklı etkilere sahip iki farklı aşamaya ayrılabilir:

- Islak proses- (suya salınan emisyonlarla birlikte oluşan atık su)
- Kuru proses- (havaya salınan emisyonlarla birlikte oluşan toz ve yakma ürünleri).

7.10.4.1 Sentetik zeolit üretiminde ıslak prosesTanım

Islak proses, esas olarak sulu sodyum silikat çözeltisinin sodyum alüminat eklenerek kararsız hale getirilmesidir, bunun sonucunda sentetik zeolit oluşur. Hammaddelerin oranı, pH, sıcaklık, zaman ve reaktiflerin konsantrasyonuna bağlı olarak oluşan ürün zeolit A, P, X veya Y'dir.

Islak proses aşamasının temel çevresel etkileri, sentez ve iyon değişim adımlarında oluşan ana likör, yıkama suyu veya süzündür. Bunlar aşağıdaki potansiyel çevresel etkilere sahiptir:

- Su akımlarında çözünen alüminyum bileşikler
- pH değişimi
- Askıda katı maddeler (koloidal silika içeren)
- Sıcaklık değişimi
- İyon değişimi prosesinden çıkan tuzlar.

Su kullanımı ve dolayısıyla oluşan atık su miktarı, büyük ölçüde gerekli ürün özelliklerine göre belirlenir- bkz. Şekil 7.34 ve Şekil 7.35.

Kurutmadan önce zeolit çamuru süzülerek derişik hale getirilir. Yıkama ve çamuru derişik hale getirme işlemleri genellikle aynı proses ünitesinde (genellikle presli filtre, varil/disk veya bant filtrede) gerçekleştirilir.

Tüm yıkama suyu (alüminyum bileşikler ve koloidal silika içeren) doğal su yollarına veya denize boşaltılır.

İyon değişimi prosesinde zeolitteki iyonla bağlı olarak kritik iyonları uzaklaştırmak için özel bir atık su ön arıtma adımı gerekir.

Elde edilen çevresel faydalar

Genel olarak iki aşamalı bir program kullanılır. Birinci aşama zeolit sentezindeki bileşiklerin miktarını azaltmak (geri dönüşüm), ikinci aşamada ise zeolitteki iyonla bağlı olarak iyon değişimi prosesi için özel bir atık su ön arıtma işlemi düşünülebilir (organik bileşiklerin ve kritik iyonların uzaklaştırılması).

Çapraz ortam etkileri

Veri gönderilmedi.

İşletim verileri

Çözünür tuzları ve kullanılan reaktantları uzaklaştırmak için üretilen zeolitlerin yıkanması gerekir. Bu procesten çıkan atık su normalde geri dönüştürülür veya atık su arıtma tesislerinden geçirildikten sonra doğal su yollarına (deniz, göl) boşaltılır. Zeolit üretiminde oluşan atık su miktarları Tablo 7.66'da verilmektedir. Sentetik zeolit A veya Y'nin üretim prosesi sırasında suya salınan tipik emisyonlardan ayrı olarak ilgili iyon değişim prosesinden çıkan katı madde ve tuz emisyonlarının ve pH ve sıcaklık değişiminin de dikkate alınması gerekir.

Uygulanabilirlik

Bu teknik, zeolit A ve zeolit Y gibi farklı türlerde zeolit üretilen ve iyon değişimi prosesleri gerçekleştirilen tesislerde değişken ölçeklerde uygulanabilir.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç Çevrenin korunması.

Örnek tesisler

Bilgi gönderilmedi.

Referans literatür

[58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004], [87, Ullmann's, 2001], [13, EIPPCB, 2000], [48, W. Buchner ve ark., 1989], [6, CEFIC, 2002].

7.10.4.2 Sentetik zeolit üretiminde kuru proses

Islak procesten çıkan ve zeolit ürünlerinin bulunduğu filtre keki çamuru, çamur ve katı olarak kararlı hale getirilir ve satılır veya bu şekilde kullanılır veya kurutulur. Özel zeolitler söz konusu olduğunda bu filtre keki çamuru öğütülür veya tanecik haline getirilir, aktif hale getirilir ve ayrı kuru işlemlerde paketlenir.

Farklı çok özel uygulamalarda kullanılacak zeolit şekillerini (tane) hazırlamak için özel kimyasallara yönelik değirmenler ve öğütücüler kullanılır. Granülasyon proseslerinde doğal kil veya su camı gibi bağlayıcılar kullanılır (bkz. Şekil 7.34).

Toz emisyonları genel olarak kurutma ve aktivasyon prosesi sırasında ve aynı zamanda doğal bağlayıcılar gibi tozların kullanımı sırasında da oluşur. Değirmenlere ve öğütücülere giren ve bunlardan çıkan maddeler, ürün geri kazanımı ve toz ekstraksiyonu için torbalı filtrelerle donatılmış hava yolu sistemleriyle taşınır. Tozların veya tanelerin paketlenme işlemi genellikle müşterinin ihtiyaçlarına bağlı olarak kâğıt veya plastik torbalara, büyük torbalara veya silo kaplarını dolduran otomatik veya manuel cihazlar kullanılarak yapılır.

Elde edilen çevresel faydalar

Kurutma ve aktivasyon işlemlerinden atmosfere salınan toz emisyonlarının azaltılması.

Çapraz ortam etkileri

Doğal gaz ateşlemeli doğrudan kurutma ve aktivasyon prosesleri, CO₂, CO, NO_x emisyonlarına ve diğer yanıcı maddelerin (ör. petrol veya kömür) kullanılması durumunda SO₂ emisyonlarına neden olur. Yakma ürünlerinin emisyonları için herhangi bir azaltma tekniği uygulanmamaktadır.

İşletim verileri

Çevreye salınan parçacık miktarı ve emisyon hacimleri, kullanılan kurutma ve aktivasyon teknolojisine bağlıdır- bkz. Tablo 7.65. Zeolit üretiminde enerji talebiyle ilgili bilgi için bkz. Tablo 7.64.

Uygulanabilirlik

Bu teknik, zeolit A ve zeolit Y gibi farklı türlerde zeolit üretilen tesislerde değişken ölçeklerde uygulanabilir.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç Çevrenin korunması.

Örnek tesisler

Bilgi gönderilmedi.

Referans literatür

[58, CEFIC ZEAD-ZEODET, 2004], [87, Ullmann's, 2001], [13, EIPPCB, 2000], [48, W. Buchner ve ark., 1989], [6, CEFIC, 2002].

7.10.5 Zeolit üretimi için Mevcut En İyi Teknikler

Mevcut En İyi Teknikleri (MET) Bölümü ve içeriğinin anlaşılması için genel bilgiler Bölüm 7.1.5.'te yer almaktadır.

Mevcut durumda AB'de benzer ünite işlemleri kullanılarak sentetik zeolit A ve sentetik zeolit Y olmak üzere iki ana zeolit grubu üretilmektedir (sodyum silikat ve sodyum alüminat reaksiyonu sonucunda sodyum alüminosilikat elde edilmesi, kristalizasyon sonucunda zeolit elde edilmesi, filtreleme, iyon değişimi, zeolit kurutma ve aktivasyon ve ana likörün işlenmesi ve devridaimi).

Ancak, sentetik zeolit üretiminin çevre üzerindeki etkisi açısından bakıldığında ıslak proses (suya salınan emisyonlar) ve kuru proses (havaya salınan emisyonlar) aşağıda belirtilen çıkarılan MET sonuçları açısından ayrı değerlendirilebilir.

Zeolit üretiminde uygulanan ıslak proses için MET şu şekildedir:

1. Çözülebilir tuzların ve reaktanların uzaklaştırılması için kullanılan yıkama suyu miktarının üretilen bir ton zeolit başına 4- 28 m³ aralığında olmasının sağlanması - bkz. Bölüm 7.10.3.3.2, 7.10.3.3.3 ve 7.10.4.1. Bu, aşağıdaki hususlar dikkate alınarak gerçekleştirilmelidir:
 - Filtrelemeden çıkan ana likörün reaksiyon reaksiyon aşamasına kadar geri dönüştürülme derecesine göre gerekli ürün özellikleri
 - Sucul ortama boşaltılan atık sudaki alüminyum bileşiği ve askıda katı madde (kolloidal silika içeren) içeriği (sentetik zeolit üretiminde uygulanan atık su arıtma işleminin ilk adımı).
2. İyon değişimi prosesinin yapıldığı zeolit tesislerinde süzöntülerdeki ve atık sulardaki (iyon değişimi prosesinden organik bileşiklerin (ana sıvıda oksitlemeyle parçalamanın zor olduğu) ve tuzların (zeolitteki iyonlara bağlı olarak) uzaklaştırılması. Bu, sentetik zeolit üretiminde atık su arıtma için ikinci adım olarak uygulanan özel atık su ön arıtma sistemiyle gerçekleştirilmelidir (bkz. Bölüm 7.10.3.3.3 ve 7.10.4.1).

Zeolit üretiminde uygulanan kuru proses için MET şu şekildedir:

1. Zeolit kurutma ve aktivasyonu ve son ürünün taşınması ve paketlenmesi adımlarından itibaren toz ekstraksiyonu ve ürün geri kazanımı için torba filtrelerle donatılmış özel hava yolu sistemleri kullanarak havaya salınan toz emisyonlarının üretilen bir ton zeolit başına 0,8 kg (bir ton özel zeolit için 1,5 kg altına) altına düşürülmesi- bkz. Bölüm 7.10.3.3.1 ve 7.10.4.2.
2. Sentetik zeolit üretiminde tüketilen enerji miktarının, bir ton son ürün başına 11-27 GJ aralığında tutulması (zeolit çamuru için daha düşük seviye, kurutulmuş zeolit tozu için daha yüksek seviye)- bkz. Bölüm 7.10.3.2 ve 7.10.4.2.
3. Özel zeolit üretmek (ayrı kurutma işlemleri (öğütme, granülasyon, aktivasyon ve paketlenme) gerektirir) için gereken zeolit türüne ve modifikasyonuna bağlı olarak kullanılan enerji miktarının üretilen bir ton nihai özel ürün başına 5,5-15 GJ aralığında tutulması- bkz. Bölüm 7.10.3.2 ve 7.10.4.2.

7.11 Kalsiyum klorür

7.11.1 Genel bilgiler

7.11.1.1 Giriş

Kalsiyum klorür, inorganik bir tuzdur ve az çözünür kalsiyum bileşiklerinden biridir. Endüstriyel ölçekte ticari ürün olarak üretilir, nihai kullanımı kimyasal ve fiziksel özelliklerine göre düzenlenir.

Kimyasal olarak "nihai ürünlerde" kalsiyum kaynağı olarak veya belirli bileşiklerin saflaştırılması veya ekstraksiyonu sırasında çeşitli katyonları veya kovalent tuzları çöktürme maddesi olarak kullanılan değerli bir kalsiyum iyonu (Ca^{2+}) kaynağı sağlar. Bira sektöründe suyun yapay olarak sertleştirilmesi için kalsiyum iyonlarının kontrollü bir şekilde eklenmesi, çözeltideki istenmeyen karbonat veya sülfat iyonlarının uzaklaştırılması ve deniz yosunu ekstraksiyonunda alginatların çöktürülmesi bunlara örnek olarak verilebilir [95, CEFIC-Brunner Mond, 2004].

Kalsiyum klorür, Solvay amonyak soda prosesi, magnezyum klorür suyundan ve hidrojen klorürün nötrleştirilmesinden magnezyum tuzları üretimi gibi farklı kimyasal proseslerden yan ürün olarak büyük miktarlarda üretilir.

Bunların tümünde kalsiyum iyonu kaynağı olarak kireçtaşı veya tebeşir (CaCO_3), dolomit ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) gibi doğal oluşumlu kalsiyum bileşikleri kullanılır. Çoğu durumda, bu şekilde kullanılsa da doğal ortama atılmak zorunda kalınacak atık akımı değerlendirilmiş olur.

Ancak, üretilen toplam kalsiyum klorürün yalnızca küçük bir bölümünden saf kalsiyum klorür elde edilir. Örneğin [48, W. Buchner ve ark., 1989], 1985 yılında ABD'de 725 kt kalsiyum klorür üretilmiştir (dihidrat olarak) ve bunun büyük bölümü (>%80) doğal kaynaklardan (tuzlu su, mineraller) elde edilmiştir. AB-25 ülkelerinde bilinen doğal kalsiyum klorürlü tuzlu su bilinmemektedir.

7.11.1.2 CaCl_2 uygulamaları

Kalsiyum klorür, hem çözelti hem katı halde çok çeşitli uygulamalarda kullanılmasına imkan tanıyan bir dizi önemli fizikokimyasal özelliğe sahiptir.

Aşağıdaki listede kalsiyum klorürün temel kullanım alanları gösterilmektedir, ancak literatürde daha kapsamlı listeler bulunabilir [79, BIPROK WAS, 1985-1995], [95, CEFIC-Brunner Mond, 2004], [48, W. Buchner ve ark., 1989]:

- Yol güçlendirme çalışmalarında ve madenlerde toz bağlayıcı olarak
- Buz çözme ve antifriz maddesi olarak (ör. yoldaki buzların çözülmesi ve soğutma sistemlerinde soğutucu tuzlu su)
- Petrol ve gaz arama sondajında ve şartlandırma sıvılarında 'yoğun tuzlu su' olarak
- Dehidrasyon veya kurutma maddesi (ör. evlerde nemli havanın kurutulması) olarak
- Toprak stabilizasyonu için
- Kimyasal, su arıtma ve hayvan yemi sektörlerinde kalsiyum iyonu kaynağı olarak
- Madencilik, kimya, gıda ve metalürji sektörlerinde çeşitli uygulamalarda.

Aşağıdaki listede CaCl_2 için AB üreticileri tarafından verilen AB-25 uygulama aralığı gösterilmektedir (2005 verileri) [114, CEFIC, 2005]:

- Toz bağlayıcı: %35
- Yol buz çözme maddesi: %25
- Teknik amaçlar: %25
- Ham petrol üretimi: %15

7.11.1.3 Dünyadaki kalsiyum klorür pazarı ve üretim potansiyeli

Kalsiyum klorür için dünya genelinde toplam arz ve talep durumuyla ilgili bilgiler eksiktir, bu nedenle muhtemelen doğru değildir. Tüm dünyada kalsiyum klorür pazarına ait en iyi tahmini rakam yılda yaklaşık 2,5 milyon tondur [114, CEFIC, 2005]. Tablo 7.67'de üretimin coğrafi bölgeler ve ürün kaynaklarına göre dağılımı gösterilmektedir.

Üretim kapasitesi kt/yıl (%100 CaCl ₂)	AB-25	Avrupa'nın geri kalanı	Kuzey Amerika	Latin Amerika	Asya	Diğer bölgeler	Toplam
Solvay amonyak soda	145	400					
Magnezyum oksit	50						
HCl ile reaksiyon	135						
Doğal tuzlu sular?	Yok						
Toplam	330	400	1300	40	500	?	2570

Tablo 7.67: Dünyadaki kalsiyum klorür pazarı- coğrafi bölgelere ve üretim şekline göre dağılım [95, CEFIC-Brunner Mond, 2004], [114, CEFIC, 2005]

Üretilen ürün kalitesine göre Avrupa'daki kalsiyum klorür pazarı Tablo 7.68'de verilmektedir:

Üretim kapasitesi kt/yıl (%100 CaCl ₂)	AB-25
Likörler	154
Sulu katı maddeler	153
Susuz katı maddeler	22
Toplam	329
Not: Ürünler, nihai kullanımlarına göre çözelti konsantrasyonu, saflık gibi kalite parametrelerine göre ayrılır.	

Tablo 7.68: Üretilen ürünün kalitesine göre Avrupa'daki kalsiyum klorür pazarı [95, CEFIC-Brunner Mond, 2004], [114, CEFIC, 2005]

7.11.1.4 CaCl₂ ürün kaliteleri

Piyasada satılan kalsiyum klorür, bağımsız üretim prosesine ve son kullanıcı ihtiyaçlarına bağlı olarak çok sayıda farklı formda üretilir. Genel olarak, ürün %30-41 CaCl₂ içeren sulu çözelti veya sulu veya susuz katı madde olarak satılır. Üretim prosesi için çözeltinin %41 CaCl₂ içerecek şekilde derişik hale getirilmesi gerekir ancak bu konsantrasyonda çözelti ortam sıcaklıklarında kristalleşmeye başlayabileceğinden bu riskten kaçınmak için seyreltilir.

Başlıca CaCl₂ ürün kaliteleri Tablo 7.69'da verilmiştir:

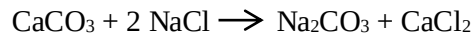
Adı	CAS Numarası	Moleküler formülü	Moleküler ağırlığı (g/mol)	Yaygın pazar ürünlerinin CaCl ₂ içeriği (% ağırlık)
Kalsiyum klorür (susuz)	10043-52-4	CaCl ₂	111	>97
Kalsiyum klorür monohidrat	22691-02-7	CaCl ₂ ·H ₂ O	129	~ 85
Kalsiyum klorür dihidrat	10035-04-8	CaCl ₂ ·2H ₂ O	147	73 – 81
Kalsiyum klorür tetrahidrat	25094-02-4	CaCl ₂ ·4H ₂ O	183	58 – 62
Kalsiyum klorür heksahidrat	7774-34-7	CaCl ₂ ·6H ₂ O	219	~ 50
Kalsiyum klorür çözeltileri	(10043-52-4)	sulu çözeltiler	111	30 – 41

Tablo 7.69: Kalsiyum klorür ürün kaliteleri [95, CEFIC-Brunner Mond, 2004], [114, CEFIC, 2005]

7.11.2 Uygulanan üretim prosesleri

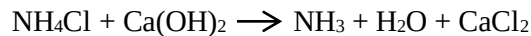
7.11.2.1 Soda külü üretiminin yan ürünü

Solvay amonyak soda prosesinin genel denklemi:



Bu prosedürün ayrıntılı proses kimyası, bu belgenin 2. Bölümünün kapsamına girmektedir.

Yüksek saflıkta kireçtaşı ayrıştırılarak kalsiyum oksit ve karbondioksit elde edilir, CO₂ sodyum bikarbonatı çöktürmek amacıyla amonyaklı suyu karbonlaştırmak için kullanılır. Bikarbonat filtrelenir ve ısıtılarak ayrıştırılır, bunun sonucunda sodyum karbonat (soda külü) elde edilir ve serbest kalan CO₂ karbonlaştırma aşamasına geri gönderilir. Ancak, süzöntü ağırlıklı olarak amonyak klorür çözeltisidir ve amonyak geri kazanımı için gönderilir. Kireç fırınlarından çıkan kalsiyum oksit normalde su ile birleştirilerek 'kireç sütü' çamuru (kalsiyum hidroksit) elde edilir ve bu amonyak klorür açısından zengin süzöntüyle reaksiyona girer, amonyak serbest bırakılır ve ardından buharla damıtılır. Bu proses sonunda damıtma aşamasında elde edilen kireçtaşı, tuzlu su ve kok külü ve bazı çözünmez reaksiyon ürünlerindeki safsızlıklardan elde edilen askıda inert madde içeren kalsiyum klorür çözeltisi kalır [95, CEFIC-Brunner Mond, 2004]. Genel damıtma reaksiyonu:



Katı maddenin uzaklaştırılmasından sonra damıtıcılardan çıkan sıvı akımı, çok sayıda saflaştırma ve deriştirme işleminin uygulandığı kalsiyum klorür üretiminin kaynak maddesidir.

7.11.2.1.1 Soda külü üretiminden CaCl₂ likörü üretimi

Normal yöntemler, erken aşamalarda her türlü seyreltme işleminden olabildiğince kaçınarak kalsiyum klorür çözeltisinin başlangıç mukavemetini en üst seviyeye çıkarmaktır. Ayrıca, enerji verimli buharlaşmayı en üst seviyeye çıkarmak için diğer proseslerden geri kazanılan düşük kaliteli ısı kullanılabilir ve düşürülmüş basınçta çoklu etkili buharlaşma uygulanabilir. İlk aşamada çözeltiyi, CaCl₂ oranı %10-12'den %41'e çıkana kadar buharlaştırmak normaldir. Bu, artık sodyum klorürün hemen hemen hiç çözünmemesini sağlar ve ayrıca sülfatlar, karbonatlar ve bazik karbonatlar gibi diğer çözünmez kalsiyum tuzlarının çökmesine imkân verir. Bu tuzlar, filtreleme veya santrifüjleme yoluyla uzaklaştırılır ve uygun bertaraf için soda külü üretim ünitesinin ana atık su arıtma tesisine geri gönderilir. Müşteriler genellikle kristalizasyon problemlerini önlemek için %35 CaCl₂ likörleri talep eder, bu yüzden likör satışları için %41'lik likörün yeniden %35'e damıtılması olağandır [114, CEFIC, 2005].

7.11.2.1.2 Soda külü yan üretiminden katı CaCl₂ üretimi

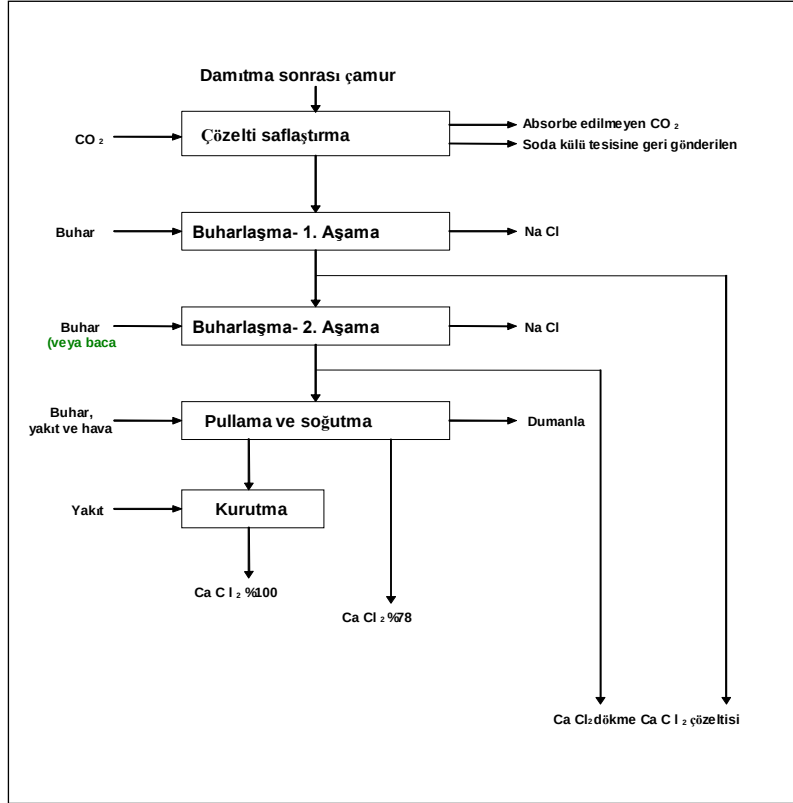
Alternatif olarak, %41'lik likör daha da buharlaştırılarak çeşitli katı ürünler elde edilebilir örneğin %77 ve %100 CaCl₂ (bkz. Tablo 7.68 ve Tablo 7.69).

Çözeltinin son kez %70-72 (ağırlıkça) CaCl₂ konsantrasyonuna kadar buharlaştırılması, ikinci kademe buhar veya baca gazıyla ısıtılan buharlaştırıcıda gerçekleştirilir. Konsantre çözelti daha sonra CaCl₂ pullarının elde edildiği pullama makinesine gönderilir. Sonrasında bunlar döner tamburlu kurutucuya aktararak burada kalsiyum klorür pulları doğal gazın yakılması sonucunda oluşan yakma gazlarıyla kurutulur. Ürün döner tamburlu soğutucuda soğutulur, torbalara konulur, paletlerde taşınır ve depoya gönderilir [79, BIPROK WAS, 1985-1995].

Elek boyutu 3-4 mm olan pullar halindeki nihai kalsiyum klorür ürünü ($\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), $0,8-0,9 \text{ t/m}^3$ yığın yoğunluğuna sahiptir. Kimyasal bileşimi (ağırlıkça %) aşağıdaki gibidir:

- CaCl_2 76 – 78
- Artık Na 0,8 – 1,2
- Suda çözünmeyen maddeler 0,1 – 0,2.

Kalsiyum klorürden elde edilen soda külünden farklı formlarda CaCl_2 (çözelti, pul, dökme CaCl_2) üretiminin basitleştirilmiş proses akış şeması aşağıda Şekil 7.36'da gösterilmektedir. Ayrıca Bölüm 1, Şekil 1.15'e bakın.



Şekil 7.36: Farklı formlarda CaCl_2 üretiminin proses akış şeması [79, BIPROK WAS, 1985-1995], [114, CEFIC, 2005]

Kalsiyum klorür tesisinin yeri, hammaddelerin ve teknolojik ara bağlantıların kullanılabilirliğine göre belirlenir, bu nedenle bir soda külü sisteminin bulunduğu yere yerleştirilebilir.

7.11.2.1.3 Soda külü üretiminde üretilen CaCl_2 'nin pazar sınırlaması

Soda külü prosesinde üretilen her bir ton soda külü başına yaklaşık 1 ton CaCl_2 üretilir. Kirecin yakılması sırasında oluşan karbondioksit soda gazı üretiminde proses gazı olarak kullanıldığında bu yöntemde CO_2 emisyonları sınırlıdır (bkz. Bölüm 2). AB-25 ülkelerinde amonyak soda prosesiyle yılda 7,7 milyon tonluk soda külü üretimi dikkate alındığında bu yöntemle teorik olarak benzer miktarda kalsiyum klorür elde edilebilir [95, CEFIC-Brunner Mond, 2004]. Ancak, AB-25 ülkelerinde tüm kalsiyum klorür formlarına talep yılda sadece yaklaşık 330 kt olup, bunun sadece yarısı soda külü yöntemiyle ile yapılmaktadır.

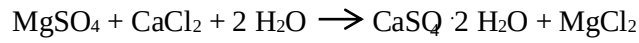
Avrupa'da soda külü üretimiyle satılabilir kalsiyum klorür üreten yalnızca dört tesis vardır, bunların yalnızca ikisi sıvı formda ürün üretmektedir.

7.11.2.2 Magnezyum tuzları üretiminin yan ürünü

Kalsiyum klorür, magnezyum klorür ve dolime hammaddelerinden magnezya (MgO) üretiminin yan ürünüdür. Dolime, $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ dolomitli kireçtaşının yanmasından elde edilen kalsiyum magnezyum oksittir ($\text{MgO} \cdot \text{CaO}$) - Bkz. bölüm 7.7 .

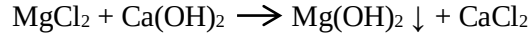
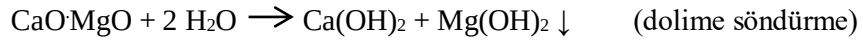
Magnezyum tuzları, Avrupa'daki Zechstein Tuz Havzasının halit yataklarında doğal olarak bulunur, bunların oluşması halitin biriktiği bölgesel koşullara bağlıdır. Genel olarak bu magnezyum klorürler buharlaşma prosesinde sonradan buharlaşır ve bu nedenle halit yataklarının (sodyum ve potasyum klorürler) kenarlarında veya üzerinde görünürler. Bununla birlikte, magnezyum klorürün çözünürlüğü sodyum klorüre kıyasla ve doymuş koşullarda daha yüksektir, sodyum klorür doymuş magnezyum klorürlü suda çok az çözünür [95, CEFIC-Brunner Mond, 2004].

Halit yatağı çözelti madenciliğiyle çözdürülüp magnezyum klorürlü su elde edildikten sonra ilk adım kalsiyum klorür ekleyerek sülfat iyonlarını uzaklaştırmaktır:



Bu işlem aslında tuzlu su saflaştırma işlemidir.

Magnezya üretim prosesinde kullanılan diğer hammadde 'dolime' olarak adlandırılan yanmış dolomittir ($\text{CaO} \cdot \text{MgO}$). Dolime ikinci bir magnezyum oksit kaynağı sağlar ve magnezyum oksit üretiminin verimini büyük ölçüde artırır. Dolime suyla söndürülerek magnezyum hidroksitin ilk çözeltisi elde edilir ve kalsiyum hidroksit bileşiği saflaştırılmış magnezyum klorürlü suyla reaksiyona sokularak magnezyum hidroksit ve kalsiyum klorür elde edilir [95, CEFIC-Brunner Mond, 2004], [56, InfoMil, 2004]:



Prosesi tamamlamak için magnezyum hidroksit yıkanır ve e suyu uzaklaştırmak ve magnezyum oksit elde etmek için kalsine edilir.

Yan ürün kalsiyum klorür (ağırlıkça %14-16 konsantrasyonda tuzlu su) özel bir boru hattıyla denize taşınır. Geri kalanı yukarıda belirtilen tuzlu su saflaştırma işleminde kullanılır veya ticari kullanım için daha da derişik hale getirilir.

%14-16 kalsiyum klorürlü su magnezyum oksit üretim prosesinin yan ürünü olduğundan (Bkz. CL ile ilgili MET-Ref) yalnızca kalsiyum klorür üretim prosesine atfedilen CO_2 ve diğer çevresel katkılar, kalsiyum klorür çözeltisinin derişik hale getirilmesi ve prilleme işlemleri ile ilgili hususlardır (enerji tüketimi, emisyonlar vb.)

7.11.2.2.1 Kalsiyum klorür likörü üretimi

Kalsiyum klorür üretiminde ilk adım baryum klorür ekleyerek sülfat iyonlarının (daha da) uzaklaştırılmasıdır. Bu proses adımı baryum sülfat çöktürülür ve kalsiyum klorürden uzaklaştırılır. Hammaddeler yüksek saflıkta olduğu için kalsiyum klorürlü su için ilave saflaştırma işlemi gerekmez.

Kükürtten arındırılan kalsiyum klorür 'suyu' (ağırlıkça %14-16) mekanik buhar kompresörü (reboiler) aracılığıyla daha derişik hale getirilir. Bu aşamada alınan tuzlu su daha sonra çok adımlı buharla buharlaştırma teknikleri kullanılarak işlenir. Buharlaştırma prosesinden çıkan kalsiyum klorürlü su çoğunlukla %30-40'lık (ağırlıkça) sulu çözelti olarak satılır.

7.11.2.2.2 Katı kalsiyum klorür üretimi

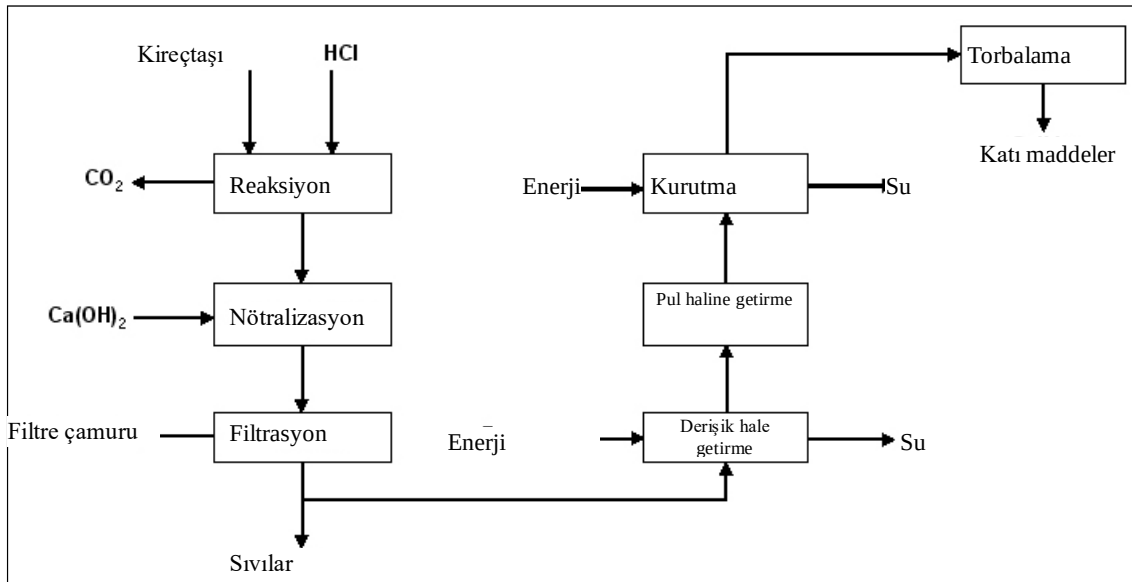
Buharlaştırma prosesinin son aşamasından çıkan kalsiyum klorür daha sonra prilleme kulesine gönderilir (akışkan yatakta topaklanma). Bu proseste kalsiyum klorür spreyle kurutulur ve anhidrit katı maddelere (priller) parçalanır.

Kalsiyum klorür prilleri (anhidrit CaCl_2), pul kalsiyum klorüre (ağırlıkça %76-82) kıyasla şu avantajlara sahiptir:

- Daha yüksek CaCl_2 içeriği (daha az taşıma maliyeti/enerji ve daha az depolama yeri)
- Daha iyi serbest akış özellikleri: bunkerlerde (silolar) depolama sırasında daha az problem ve kullanım sırasında daha az toz problemi
- Kg kuru katı madde başına daha yüksek nem emme kapasitesi
- Üretilen prillerin gözenekli yapısı nedeniyle daha yüksek çözünürlük oranı
- Daha yüksek çözelti ısısı üretimi (bazı özel uygulamalar için gereklidir).

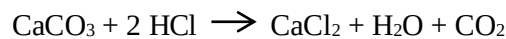
7.11.2.3 Asit-kireçtaşı üretimi

Asit-kireçtaşı nötralizasyon yoluyla CaCl_2 üretimi için basitleştirilmiş proses akış şeması aşağıdaki Şekil 7.37'de verilmektedir.



Şekil 7.37: Asit-kireçtaşı nötralizasyon yoluyla CaCl_2 üretimi için basitleştirilmiş proses akış şeması [114, CEFIC, 2005]

Bu yöntemin kalsiyum klorür için en önemli bölümü (dünyadaki üretim açısından) muhtemel HCl'nın kireçtaşıyla reaksiyonudur. Bu, doğrudan bu amaca yönelik bir proses olarak veya kireçtaşı HCl asit dumanı azaltma teknolojisinde kullanıldığında dolaylı olarak gerçekleşebilir. Her iki durumda proses temel olarak aşağıdaki reaksiyon denkleminin göre gerçekleşir:



Üretilen çözeltinin kalitesi ve mukavemeti hammaddelerin saflığına ve kullanılan asidin konsantrasyonuna bağlıdır.

Bu nedenle, demir, ağır metal ve magnezyum gibi kirleticilerin az miktarda bulunduğu yüksek kaliteli kireçtaşı kullanmak oldukça önemlidir.

Kullanılan kireçtaşının CaCO_3 içeriği genellikle en az %98 olmalıdır ancak doğal ürün olduğu için kireçtaşı yatağının oluşumu sırasında coğrafi koşulları temsil eden ocağın kalitesine bağlı olarak bileşimi değişkenlik gösterebilir.

Asit ideal olarak %30-40 arasında bir konsantrasyona sahip olmalı ve kirletici içeriği düşük olmalıdır, ör. %33 hidroklorik asitle konsantrasyonu yaklaşık %36 olan bir kalsiyum klorür çözeltisi üretilebilir. İleri saflaştırma genellikle kireç sütü (Ca(OH)_2 çamuru) eklenerek yapılır. pH'taki artış magnezyumun ve aynı zamanda demir ve bunların hidroksitleri olan diğer metallerin çökmesine neden olur. Katı bileşenler filtreleme yoluyla uzaklaştırılır.

Proses nedeniyle serbest kalan karbondioksit (kimyasal denkleme göre üretilen bir ton kalsiyum klorür başına yaklaşık 0,4 ton), HCl ve aerosolleri uzaklaştırmak için suyla yıkanarak temizlenip atmosfere salınabilir veya sıkıştırılıp ve daha da yoğunlaştırılıp sıvı hale getirilerek çeşitli uygulamalarda kullanılabilir. Böylece proseste maliyet etkinliği ve hammadde kullanımı daha da artar.

Bu yöntemle üretilen likör Bölüm 7.11.2.1.2 ve 7.11.2.2.2 'de açıklandığı gibi pul veya prill üretiminde kullanılabilir.

7.11.2.4 Doğal tuzlu sulardan CaCl_2 üretimi

Doğal oluşumlu kalsiyum klorür, genellikle sodyum, potasyum ve magnezyum gibi diğer klorürlerle birlikte jeolojik buharlaşma havzalarında halit yatağı olarak dünyada birkaç yerde bulunur. Halit yataklarında ayrıca ticari olarak işlenen iyodürler ve bromürler de bulunur. Çözelti madenciliği prosesleri dikkatli şekilde kontrol edilirse bu aşamada kalsiyum ve magnezyum klorür ayırlamaz olsa da diferansiyel ekstraksiyonla ayrı klorürler elde etmek mümkündür. ABD'de karışık magnezyum/kalsiyum klorür, normalde yaklaşık %25 toplam klorür içeren ekstrakte çözelti ilk kez buharlaştırılarak %32-45 karışık klorür çözeltisi olarak üretilmektedir. AB-25 ülkelerinde bilinen doğal oluşumlu kalsiyum klorür yatağı bulunmamaktadır.

7.11.3 Çevresel etkiler ve azaltma teknolojileri

7.11.3.1 Soda külü veya magnezyum oksit yöntemleriyle üretim

Soda külü veya magnezyum oksit yöntemleriyle kalsiyum klorür üretim prosesi aslında 'istem dışı' üretimdir ve elde edilen ürün birincil üretim prosesleriyle ilişkili azaltma teknolojisinde kullanılmaktadır. Satılabilir CaCl_2 üretimi, bu proseslerden çıkan doğrudan atıkları azaltır ve hammaddelerin kullanımını optimize eder. Soda külü yöntemiyle üretilen çözeltilerden çıkarılan safsızlıklar normalde soda külü prosesinden çıkan atık su akımlarıyla işlenir. Diğer tek potansiyel etki, başlangıçtaki oldukça seyreltik kalsiyum klorür likörünü buharlaştırmak için gereken yüksek miktarda enerji ve buharlaşan suyun işlenme mekanizmalarıyla ilgili etkilerdir. Bir kısmı buharlaşan su buharının atmosfere doğrudan salınmasıyla kaybolurken bir kısmı ise kondensat olarak uzaklaştırılır, bu da sıcak proses suyu olarak kullanılabilir veya uygun son kullanıcılar yoksa doğrudan tahliye sistemine verilir [95, CEFIC-Brunner Mond, 2004], [56, InfoMil, 2004].

Katı formlar için kullanılabilen kurutma teknolojileri arasında akışkan yataklı veya hızlı kurutucular, düşen film buharlaştırıcıları, prilleme kuleleri vb. bulunur. Bu durumlarda en önemli potansiyel çevresel etki toz emisyonu olup normal teknolojiler, siklonlar, yıkayıcılar veya ağırlıklı olarak kuru torba filtrelerle kontrol altına alınmaktadır (Ayrıca bkz. Bölüm 7.11.2.1.2).

7.11.3.2 Asit-kireçtaşı yöntemiyle üretim

Asit-kireçtaşı yöntemiyle kalsiyum klorür üretimi doğrudan bir üretim yöntemidir. Aynı zamanda diğer proseslerden çıkan fazla hidroklorik asitten kurtulma yöntemi olarak da düşünülebilir (bkz. Bölüm 7.11.2.3) ve bu yöntemle bu proseslerden çıkan doğrudan atıklar azaltılır. Tesisin coğrafi konumu önemlidir ve normal şartlarda hidroklorik asit üretim tesisi alanı yakına veya doğrudan bu tesis alanına yerleştirilir. Kireçtaşının çözünmesi sıvı kalsiyum klorürün filtrelenmesi sonucu oluşan katı atıklar ağırlıklı olarak eser miktarda çözünür kalsiyum ve magnezyum tuzları ve kireçtaşının asitte çözünmeyen kısmını içerir. Bu atıkların çevresel etkisi minimum kabul edilmektedir ve uygun bir tesise atılabilirler. Kireçtaşının parçalanması sırasında nispeten derişik bir kalsiyum klorür çözeltisi (%30-40) üretildiğinden bu adımda ilave enerji gerekmez.

7.11.3.3 Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri

CaCl₂ likörleri ve katı CaCl₂ ürünlerinin üretildiği üretim prosesleriyle ilgili mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri aşağıda Tablo 7.70 ila Tablo 7.73 arasında verilmektedir.

Aşağıdaki dört tablonun tümünde enerji değerleri (GJ) birincil enerji değerleridir, tüm tüketim değerleri bir ton %100 CaCl₂ içindir.

CaCl₂ likörünün üretimine ait hammadde ve enerji girdileri Tablo 7.70'de verilmektedir.

Veri/proses yöntemi	Soda külü	MgO	HCl kireçtaşı
Hammaddeler			
Ham CaCl ₂ beslemesi (% CaCl ₂)	10 – 12	14 – 16	Yok
Sıvı beslemesi (m ³ /t CaCl ₂)	9 – 11,5	6,3 – 7,1	Yok
HCl (%100) kg/t	0 – 60 †		670 – 735
CO ₂ kireç fırını gazı (%40) kg/t	0 – 21 †		Yok
Kireçtaşı kg/t	Yo k		1000 – 1170
Ca(OH) ₂ (%100), kg/t	Yo k		14 – 150
Enerji tüketimi			
Isı enerjisi GJ/t	7 – 9	2 – 3	Yok
Elektrik enerjisi GJ/t	0,3 – 0,5	0,4 – 0,5	0,3
Soğutma suyu m ³ /t	40	Mevcut değil	Yok
† CO ₂ veya HCl kullanımı, kalan bazlılığı nötrleştirmek için kullanılan tekniğe bağlıdır			

Tablo 7.70: Kalsiyum klorür likör üretimi için hammadde ve enerji girdileri [114, CEFIC, 2005]

Derişik likörden katı CaCl₂ üretimine ait enerji kullanımları Tablo 7.71'de verilmektedir.

Enerji girdisi/bitim işlemi	%76 – 82 Pul	%100 Prill*
Isı Enerjisi (GJ)	5 – 5,4	7 – 9
Elektrik Enerjisi (GJ)	0,20 – 0,25	0,6 – 0,8
Soğutma Suyu (m ³)	13 – 64	Uygulanmaz
* Rakamlar, %14-16 CaCl ₂ içeriğinden %100 CaCl ₂ içeriğine tam buharlaşma içindir		

Tablo 7.71: Derişik likörden katı kalsiyum klorür üretiminde enerji kullanımı [114, CEFIC, 2005]

CaCl₂ likörünün üretiminden kaynaklı çevresel etkiler Tablo 7.72'de belirtilmektedir.

Çevresel etki/proses yöntemi	Soda külü	MgO	HCl kireçtaşı
Katı atık- inert veya çöktürülmüş kalsiyum tuzları (kg/t)	10	4 – 6	140 – 280
Karbonlaştırma işleminden çıkan CO ₂ (kg/t)	2 – 3	Yok	Yok
Kimyasal reaksiyondan çıkan CO ₂ (kg/t)	Yok	Yok	250 – 400*
Sıcak soğutma suyu (m ³ /t)	30	Uygulanmaz	Uygulanmaz
Kimyasal reaksiyondan çıkan HCl (kg/t)			<0,1

* CO₂ emisyonu gazın kullanılabilirliğine yakından bağlıdır

Tablo 7.72: Kalsiyum klorür likörü üretiminin çevresel etkileri [114, CEFIC, 2005]

CaCl₂ klorür üretiminden kaynaklı çevresel etkiler Tablo 7.73'te verilmektedir.

Çevresel etki/proses yöntemi	Soda külü	MgO	HCl kireçtaşı
Yakma sonucu oluşan CO ₂ (kg/t)	40	400 – 500	482 – 723
Yakıttan kaynaklı NO _x (mg/Nm ³)	Uygulanmaz	70	Uygulanmaz
Dumanlar ve Soğutma Havası (Nm ³)	1100	Uygulanmaz	Uygulanmaz
Sıcak soğutma suyu (m ³ /t)	64	Uygulanmaz	10- 30
Toz* (mg/Nm ³)	Uygulanmaz	<50	Uygulanmaz
Toz** (kg/t)	Uygulanmaz	Uygulanmaz	0,15 – 0,40

* Rakamlar, %14-16 CaCl₂ içeriğinden %100 CaCl₂ içeriğine tam buharlaşma içindir
 **Toz parçacıkları ısınarak sıvılaşma özelliği nedeniyle çok kısa sürede çözelti oluşturur.
 Yıkayıcıların bu tip malzemede verimli olduğu (%100'e yakın) kanıtlanmıştır.

Tablo 7.73: Katı kalsiyum klorür üretiminin çevresel etkileri [114, CEFIC, 2005]

7.11.4 Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler

Giriş: Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler – bkz. Bölüm 7.1.4

Hem sıvı hem katı formda kalsiyum klorür üretiminde kullanılan tüm yöntemler esasen kullanılsa sucul ortama atılacak olan bir malzemenin üretimi için bir fırsattır. Bu, soda külü üretimi için amonyak soda prosesiyle üretilen veya magnezyum oksit üretimiyle birlikte üretilen zayıf bir kalsiyum klorür çözeltisi formunda olabilir. Alternatif olarak, satılabilir konsantrasyonlarda kalsiyum klorür çözeltileri, hidrojen klorür veya hidroklorik asidin kireçtaşı üzerinde doğrudan etkisiyle üretilir. Üretilen miktarı belirleyen faktör mevcut pazarın büyüklüğüdür ve bu hammadde mevcudiyetine dayanan potansiyel kapasitenin oldukça altındadır.

7.11.4.1 Soda külü tesisinden çıkan atık suyun kullanıldığı CaCl₂ üretim prosesleri

Tanım

Amonyak soda prosesinin yan ürünü olarak kalsiyum klorür likörleri ve katısı üretimi Bölüm 7.11.2.1'de açıklanmaktadır. Bu nedenle aşağıdaki bölümde bu prosesten çıkan emisyonlara odaklanılmıştır:

Gaz emisyonları

Buharlaşmanın ilk aşamalarından çıkan suyun bir kısmı atmosfere salınsa da elde edilen buharın büyük bölümü çoklu etkili buharlaşmanın çeşitli aşamalarında yoğunlaştırılır. Son buharlaştırıcıya uygulanan vakumu sağlayan son aşama buharlaştırıcı ejektörlerinden az miktarda inert gaz yayılabilir. Suyun buharlaşması nedeniyle çözeltilerden katı ürün üretmek için çok miktarda enerji gerekir.

Çoklu etkili buharlaştırma ve ısı geri kazanımı sistemlerinin kullanımı, kullanılan toplam enerji miktarını ve buna bağlı olarak oluşan yakma gazlarının emisyonunu en aza indirecek şekilde tasarlanır.

Buhar kazanından çıkan çıkış gazları (CO_2 ve NO_x), genellikle sürecin bir parçası olarak görülmesi de doğrudan atmosfere salınır.

Ürünün higroskopik yapısından ve atmosferik havalandırma deliklerindeki sulu yıkayıcıların neredeyse %100 verimli olmasından dolayı pul tesislerinde genellikle toz emisyonu oluşmaz.

Su emisyonları

Kalsiyum klorür üretiminden çıkan atık suda ağırlıklı olarak seyreltik kalsiyum klorür (tesislerden çıkan durulama suyu) ve kondensat bulunur. Kondensat normalde proses içinde yeniden kullanılır. Kalsiyum klorür üretimi sulu ortama salınan CaCl_2 emisyonlarında doğrudan ve önemli bir azalma sağlar.

Atık

Kalsiyum klorür çözeltisinden ayrılan katılar normalde sahadaki atık su arıtma sisteminde işlenir, ancak belirli koşullarda az miktarda sodyum klorür doğrudan su ortamına boşaltılabilir.

Elde edilen çevresel faydalar

CaCl_2 'nin soda külüyle birlikte üretilmesi soda külü üretimi sonucunda damıtma sonrası oluşan çamur miktarının azaltılmasını sağlar ve böylece birleşik üretimin çevre üzerindeki etkisi daha az olur.

Çapraz ortam etkileri

Katı halde CaCl_2 üretmek için büyük miktarlarda enerji gerekir ve bunun sonunca yakma ürünlerinin emisyonu ortaya çıkar. CaCl_2 çözeltisini derişik hale getirmek için gereken enerjinin bir bölümü, özellikle soda külü tesisi CHP ünitesiyle birleştirildiğinde soda külü üretimi için gereken genel enerji dengesine dahil edilebilir.

İşletim verileri

Bkz. Tablo 7.70, Tablo 7.71, Tablo 7.72, ve Tablo 7.73 .

Uygulanabilirlik

Bu teknik Solvay prosesiyle soda külü üretimiyle entegre katı CaCl_2 üreten tesisler için uygulanabilir- bkz. Şekil 1.15.

Ekonomi

Bu yöntemle CaCl_2 üretimi için yüksek miktarda enerjiye ihtiyaç vardır, bu yüzden enerji fiyatlarındaki artışa karşı duyarlıdır. Ayrıca, CaCl_2 pazarı sınırlıdır. Bu nedenlerden dolayı soda külü tesislerinde CaCl_2 geri kazanım ünitelerinin sayısı giderek azalmaktadır.

Uygulama için itici güç

Çok miktarda çok ucuz hammadde varlığı ve soda külü tesisi tarafından boşaltılan CaCl_2 miktarının azaltılabilmesi.

Ancak, yüksek enerji tüketimi ve sınırlı pazar uygulama olanağını sınırlamaktadır.

Örnek tesisler

Soda külü tesisleriyle entegre kalsiyum klorür tesisleri- biri Polonya'da (Matwy), biri İtalya'da (Rosignano), biri BK'de (Winnington) ve biri Hollanda'da (Delfzijl).

Referans literatür

[79, BIPROK WAS, 1985-1995], [95, CEFIC-Brunner Mond, 2004], [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [56, InfoMil, 2004], [114, CEFIC, 2005].

7.11.4.2 MgO yöntemiyle CaCl_2 üretim prosesleri

Tanım

Magnezyum oksit prosesinin yan ürünü olarak kalsiyum klorür likörleri ve katısı üretimi yukarıda Bölüm 7.11.2.2'de açıklanmaktadır. Bu nedenle aşağıdaki bölümde bu prosesten çıkan emisyonlara odaklanılmıştır:

Gaz emisyonları

Suyun buharlaşması nedeniyle çözeltiden katı ürün üretmek için çok miktarda enerji gerekir.

En önemli çevresel etkiler, prill formda kalsiyum klorür üretiminden ve toz emisyonundan kaynaklanır. Prilleme kulesinden çıkan çıkış gazları (toz içerir), CaCl_2 toz miktarını azaltmak için kalsiyum klorür suyuyla (geri dönüştürülür) yıkanır.

Buhar kazanından çıkan çıkış gazları (CO_2 ve NO_x) doğrudan atmosfere salınır.

Su emisyonları

CaCl_2 üretiminden çıkan atık suda ağırlıklı olarak seyreltik kalsiyum klorür (tesislerden çıkan durulama suyu) ve kondensat bulunur. Kondensat magnezya prosesinde yeniden kullanılır. Magnezya prosesiyle kalsiyum klorür üretimi denize salınan CaCl_2 emisyonlarında doğrudan ve önemli bir azalma sağlar. Kalsiyum klorürün denize salınmasının çevresel etkisi minimum kabul edilir.

Atık

Daha önce açıklandığı gibi katı maddede ağırlıklı olarak baryum sülfat bulunur, bunun bir bölümü sondaj çamuru (gaz ve petrol sondajı) olarak satılır. Katı maddedeki ağır metal içeriği önemsizdir. Satılmayan baryum sülfat endüstriyel atık olarak atılır (arazi doldurma). Bu katı atığın çevresel etkisi minimum kabul edilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Denize salınan kalsiyum klorür emisyonlarının azaltılması ve kalsiyum klorür üretim prosesinden çıkan toz emisyonlarının azaltılması.

Çapraz ortam etkileri

Üretimde kalsiyum klorür çözeltilisinin bir bölümünün denize boşaltılmasını önlenir.

İşletim verileri

Bkz. Tablo 7.70, Tablo 7.71, Tablo 7.72, ve Tablo 7.73 .

Uygulanabilirlik

Teknikler, dolime ve magnezyum klorür suyu hammaddelerinden magnezyum oksit üretimiyle entegre kalsiyum klorür üreten tesisler için uygulanabilir- bkz. Bölüm 7.7.

Ekonomi

Veri mevcut değil.

Uygulama için itici güç

Çevreye boşaltılan kalsiyum klorür miktarının azaltılması.

Örnek tesisler

Veendam, Hollanda'da MgO tesisiyle entegre kalsiyum klorür tesisi.

Referans literatür

[56, InfoMil, 2004]

7.11.4.3 Asit-kireçtaşı yöntemiyle CaCl_2 üretim prosesleri**Tanım**

Asit-kireçtaşı yöntemiyle CaCl_2 üretim prosesleri Bölüm 7.11.2.3'de açıklanmaktadır.

Gaz emisyonları

Kimyasal reaksiyon adımımdan çıkan çıkış gazı doğrudan veya suyla yıkanıp HCl ve aerosoller uzaklaştırıldıktan sonra atmosfere salınabilir. Üretim tesisinde uygun entegre tesisler varsa çıkış gazı daha sonra sıkıştırılabilir ve sıvı hale getirilen CO_2 'nin bir bölümü daha sonra çeşitli uygulamalarda kullanılabilir. Suyun buharlaşması nedeniyle çözültiden CaCl_2 ürünü üretmek için çok miktarda enerji gerekir. Pul formda kalsiyum klorür üretiminden kaynaklı En önemli çevresel etki toz emisyonudur. Pul kurutuculardan çıkan çıkış gazları kalsiyum klorür tozu miktarını azaltmak için kalsiyum klorür suyuyla (geri dönüştürülür) yıkanır.

Buhar kazanından çıkan çıkış gazları (CO_2 ve NO_x) doğrudan atmosfere salınır.

Su emisyonları

Az miktarlardaki ara yıkama suları, seyreltik CaCl_2 çözeltisi (tesislerden çıkan durulama suyu) ve çıkış gazı yıkama sistemlerinden çıkan seyreltik hidroklorik asit içerir. Yıkama suları üretim prosesinde yeniden kullanılabilir, ortak bir atık su arıtma tesisine gönderilebilir veya uygun bir alıcı ortam varsa doğrudan sulu ortama boşaltılabilir.

Atık

Proseste oluşan katı atık ağırlıklı olarak asitte çözünmeyen artıklardan ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ve CaSO_4 gibi çöktürülmüş magnezyum tuzlarından oluşur. Katı maddedeki ağır metal içeriği önemsizdir. Katı atık genellikle susuzlaştırılır ve uygun bir sahada biriktirilir (katı atık sahası ve yeraltı çalışmalarında inert madde olarak kullanılır).

Elde edilen çevresel faydalar

CO_2 'nin daha sonra kullanılabileceği yerlerde karbondioksit emisyonlarının azaltılması. HCl emisyonlarının azaltılması. Belirli uygulamalarda inert dolgu maddesi olarak yeniden kullanarak atık su ve katı atık miktarlarının en aza indirilmesi.

Çapraz ortam etkileri

Yan ürün hidroklorik asidin ekonomik kullanımı ve azaltılması. Kireçtaşının ocaktan üretim sahasına taşınması.

İşletim verileri

Bkz. Tablo 7.70, Tablo 7.71, Tablo 7.72, ve Tablo 7.73 .

Almanya'da atmosfere salınan HCl emisyonlarının, emisyon konsantrasyonunun 30 mg/Nm^3 'ün altında veya HCl kütle akışının $0,15 \text{ kg/s}$ 'nin altında tutulmasını tavsiye eden 'TA-Luft' tarafından belirlenen kontrollere tabi tutulduğu unutulmamalıdır.

Uygulanabilirlik

Asit-kireçtaşı yöntemi kullanan tüm tesisler için uygulanabilir.

Ekonomi

Veri mevcut değil.

Uygulama için itici güç

Kalsiyum klorür üretimiyle artık asitlerin çevresel etkisinin en aza indirilmesi.

Örnek tesisler

Kokkola, Finlandiya ve Frankfurt, Almanya'daki kalsiyum klorür tesisleri.

Referans literatür

[114, CEFIC, 2005]

7.11.5 Kalsiyum Klorür Üretimi için Mevcut En İyi Teknikler

Mevcut En İyi Teknikleri (MET) Bölümü ve içeriğinin anlaşılması için genel bilgiler Bölüm 7.1.5.'te yer almaktadır.

AB'de kalsiyum klorür, CaCl_2 konsantrasyonu %30-41 aralığında olan CaCl_2 likörleri elde etmek için üç ayrı yöntem kullanılarak üretilmektedir ve bunlar için çıkarılan MET sonuçları paralellik göstermektedir. Katı CaCl_2 (pul ve prill) üretiminde ise iki proses yöntemi kullanılmaktadır ve bunlar için çıkarılan MET sonuçları aşağıda ortakır.

Soda külü prosesinden çıkan atık su kullanılarak kalsiyum klorür likörü üretimi için MET şu şekildedir:

Satılabilir CaCl_2 likör ürünü olarak bir ton %100 CaCl_2 üretmek için soda külü üretiminden çıkan ağırlıkça %10-12 CaCl_2 içeren atık su çözeltisinin 9- 11,5 m³'ünün buharlaştırma yoluyla kullanılması, ağırlıkça %41 CaCl_2 likörü olarak bir ton %100 CaCl_2 başına 7,3-9,5 GJ arasında minimum enerji kullanımı. Bu, düşük kaliteli ısı geri kazanımı ve düşük basınçta çok adımlı buharlaştırma ile gerçekleştirilir (bkz. Bölüm 7.11.2.1.1, 7.11.3.3 ve 7.11.4.1).

MgO yöntemiyle kalsiyum klorür likörü üretimi için MET şu şekildedir:

Satılabilir CaCl_2 likör ürünü olarak bir ton %100 CaCl_2 üretmek için magnezyum tuzları üretiminden çıkan ağırlıkça %14-16 CaCl_2 içeren atık su çözeltisinin 6,3- 7,1 m³'ünün buharlaştırma yoluyla kullanılması, ağırlıkça %30-40 CaCl_2 likörü olarak bir ton %100 CaCl_2 başına 2,4-3,5 GJ arasında minimum enerji kullanımı. Bu, mekanik buhar kompresörü (reboiler) ve ardından çok adımlı buhar buharlaştırma teknikleri uygulanarak gerçekleştirilir (bkz. Bölüm 7.11.2.2.1, 7.11.3.3 ve 7.11.4.2).

Asit-kireçtaşı yöntemiyle kalsiyum klorür likörü üretimi için MET şu şekildedir:

1. HCl ve aerosollerini uzaklaştırmak için reaksiyon çıkış gazlarını suyla yıkayarak havaya salınan hidrojen klorür emisyonlarının ağırlıkça %36 CaCl_2 likör ürünü olarak bir ton %100 CaCl_2 başına 0,1 kg HCl altına düşürülmesi, böylece daha sonra temiz CO_2 'nin kullanıldığı her yerde karbondioksit emisyonlarını azaltmak mümkün olabilir (bkz. Bölüm 7.11.2.3, 7.11.3.2, 7.11.3.3 ve 7.11.4.3).
2. CaCO_3 içeriği yüksek kireçtaşı (tercihen %98'in üzerinde CaCO_3) ve yüksek mukavemetli hidroklorik asit (tercihen %33'ün üzerinde HCl) gibi yüksek saflıkta hammaddeler kullanarak prostesten toprağa boşaltılan katı atık miktarının (inert veya çöktürülmüş kalsiyum ve magnezyum tuzları) ağırlıkça %36 CaCl_2 likör ürünü olarak bir ton %100 CaCl_2 başına 140-280 kg'a düşürülmesi - bkz. Bölüm 7.11.2.3, 7.11.3.2, 7.11.3.3 ve 7.11.4.3.

Çalışma aralığının üst seviyesinde katı atık boşaltımının proste malzeme verimini azalttığına dikkat edin (kireçtaşı kalitesi ne kadar düşükse proste kireçtaşı ve kireç kullanım verimliliği o kadar düşük olur).

Katı kalsiyum klorür üretimi için MET şu şekildedir:

1. Üç ıslak proses yönteminden biriyle elde edilen CaCl_2 likör konsantrasyonuna bağlı olarak sonraki ünite işlemlerinde (CaCl_2 likörünü derişik hale getirme işleminin ikinci aşaması, ardından pullama veya prilleme) enerji tüketiminin rasyonelleştirilmesi (ağırlıkça %30-41 CaCl_2). Bu, bölgede mevcut olan enerji tasarrufu seçenekleri kullanılarak ve gelişmiş proses kontrolüyle gerçekleştirilir (bkz. Bölüm 7.11.2.1.2, 7.11.2.2.2, 7.11.2.3, 7.11.3 ve 7.11.4).

2. Kalsiyum klorür suyuyla (prosesse geri kazandırılan) etkili yıkama gibi teknikleri kullanarak pul kurutucudan ve prilleme kulesinden çıkan çıkış gazlarını tozdan arındırarak bir ton katı CaCl_2 başına havaya salınan toz emisyonlarının 0,15- 0,40 kg CaCl_2 seviyesine azaltılması - bkz. Bölüm 7.11.2.1.2, 7.11.2.2.2, 7.11.3 ve 7.11.4.

7.12 Çöktürülmüş kalsiyum karbonat

7.12.1 Genel bilgiler

7.12.1.1 Ürün

PCC, Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonat (aynı zamanda saflaştırılmış veya rafine kalsiyum karbonat) anlamına gelir. Diğer kalsiyum karbonat tipleriyle aynı kimyasal formüle (CaCO_3) sahiptir. PCC, dikkatli kontrol edilen koşullar altında stokiometrik reaksiyonla karbondioksit (CO_2) ve kirecin birleştirilmesiyle üretilir. PCC bazen Öğütülmüş Kalsiyum Karbonata (GCC) benzer. PCC ve GCC arasındaki temel farklılıklar şunlardır:

- PCC daha yüksek saflıktadır
- PCC kristal morfolojisinin kontrolü
- PCC kristalleri daha incedir (nanometre aralığında)
- Parçacıklar (bir mikronun yüzde birine kadar)
- PCC ürününde toprak boyutlarının kontrolü (mikron aralığında).

PCC sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özellikler sayesinde pek çok uygulamada üstün performansa sahiptir [94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004], [115, CAA-Avrupa, 2004].

7.12.1.2 Uygulamalar

PCC'nin ana uygulama alanları kâğıt, boya, yapıştırıcı, sızdırmazlık ürünü, plastik, kauçuk, sağlık, ilaç vb. sektörleridir. PCC, yalnızca bir dolgu maddesi değildir ancak pek çok durumda ürünün beyazlık, UV direnci, aşındırıcılık, reoloji gibi özelliklerini önemli ölçüde geliştirmektedir. PCC'nin Avrupa'daki tüketim verileri Tablo 7.74'te gösterilmektedir.

Uygulama	Toplam yüzde (%)
Kâğıt	87
Boya ve kaplamalar	5
Yapıştırıcılar ve sızdırmazlık malzemeleri	5
Plastik	2
Kozmetik ürünler	<1
İlaç	<1
Diğerleri	<1
Toplam	100 %

Tablo 7.74: PCC'nin Avrupa'daki tüketim dağılımı (referans yıl: 2002) [94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004]

Bazı uygulamalarda (yapıştırıcı, sızdırmazlık malzemeleri, plastik, mürekkep vb.) PCC organik veya inorganik moleküllerle kaplanabilir. PCC kuru toz (torbalar içinde veya dökme) veya bulamaç olarak teslim edilebilir. Bulamaç, kâğıt sektöründe yaygın kullanılmaktadır- bkz. Şekil 7.38 .

7.12.1.3 Üretim prosesi

Burada açıklanan proses, kalsiyum hidroksit (Ca(OH)_2) ve karbondioksit (CO_2) reaksiyonuna dayanır ve PCC üretiminde en çok kullanılan yöntemdir. Başka yöntemler de kullanılabilir [94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004], örneğin:

- Kalsiyum klorür (CaCl_2) ve sodyum karbonat (Na_2CO_3) arasında reaksiyon
- Kalsiyum hidroksit ve sodyum karbonat arasında reaksiyon.

Kâğıt Hamuru ve Kâğıt Sektörüyle (PP) ilgili MET-Ref'de açıklanan geri dönüştürülmüş mineral dolgu ile çöktürülmüş kalsiyum karbonat (RMF PCC) üretim prosesine atıfta bulunulmalıdır.

7.12.1.4 Tesis konumları

PCC kristalizasyon yöntemiyle üretilir, bu nedenle kimyasal safsızlıklar (düşük seviyede olsa bile) kristallerin morfolojisini değiştirebileceği için hammadde kalitesi çok önemlidir.

Bu nedenle PCC tesisleri, genellikle çimento ve kireç sektörüyle bağlantılı yüksek kaliteli kireç (veya kireçtaşı) kaynaklarının yakınına kurulabilir. Tesisler, egzoz CO₂'nin bir bölümünü kullanan diğer fabrikalarla (elektrik santrali, kâğıt fabrikası, soda külü tesisi) bağlantılı olabilir. Böyle bir durumda kullanılacak diğer hammadde bir veya birkaç tedarikçi tarafından sağlanan kireç veya kireç sütüdür.

PCC tesisinin yeri ürün teslimat yöntemleri, müşteri gereksinimleri, hammadde kaynağı bulma, müşteri portföyü, altyapı ihtiyaçları gibi pek çok husus göz önünde bulundurularak seçilmelidir [115, CAA-Avrupa, 2004].

PCC tesisleri, bir veya birkaç müşteriye hizmet verenler (PCC uydu tesisi) ve birçok müşteriye hizmet verenler (ticari PCC tesisi) olmak üzere genel olarak iki gruba ayrılabilir.

Kâğıt sektörüne ait PCC'de PCC üretim tesisinin müşterinin üretim sahasına kurulması (PCC 'uydu' konsepti) oldukça yaygındır, PCC ürünü boru hattı aracılığıyla bulamaç halinde teslim edilir, müşterinin prosesinden çıkan atık baca gazı ise PCC tesisinde hammadde olarak kullanılır ve pek çok durumda müşterinin altyapısı sahada büyük değişiklikler yapılmadan PCC tesisi için gerekli hizmet tesisi talebini karşılayabilecek kapasitedir. Böyle bir durumda kalan tek ihtiyaç kireç kaynağı bulmaktır [115, CAA-Avrupa, 2004].

Ticari PCC tesislerinde yer seçimi, genellikle müşterinin yakınlık ihtiyacına ve ayrıca iyi kalitede hammadde (kireç ve CO₂) kaynağı sağlama ihtiyacına göre yapılır. CO₂ mevcut değilse PCC üretimi için uygun kalitede kireçtaşı fırında kalsine edilerek kireç ve CO₂ elde edilir (CL ile ilgili MET-Ref'e bakın). Böyle bir durumda, fırın PCC üretimi için uygun kireç üretilecek şekilde çalıştırılmalıdır [94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004].

PCC üretiminde olası bağlantıların daha iyi anlaşılması için aşağıdaki Şekil 7.38'e bakın, buna göre kullanılan ana hammaddeler kireç ve CO₂'dir, gösterilen proses seçeneği ise PCC üretimi proses akış şemasına dahil edilen ancak LVIC-S ile ilgili MET-Ref dışında kalan kireç fırınıyla kireçtaşının yakılmasıdır.

Kireçtaşından kireç üretimiyle ilgili daha fazla bilgi için Çimento ve Kireç Üretim Sektörleri (CL) ile ilgili MET-Ref'e bakın [94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004], [115, CAA-Avrupa, 2004].

7.12.1.5 Dünya ve Avrupa'daki üretim kapasitesi

7.12.1.5.1 PCC üretim kapasitesinin dünyadaki bölgelere göre dağılımı

PCC üretim kapasitesinin dünyadaki bölgelere göre dağılımı (kt/yıl) Tablo 7.75'te verilmektedir (referans yılı: 2002).

ABD	AB-25	Japonya	Dünyanın geri kalanı	Toplam
2500	2600	1000	2000	8100

Tablo 7.75: PCC üretiminin dünyadaki bölgelere göre dağılımı
[94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004]

AB-25 dışı Doğu Avrupa ülkeleri, Kuzey Amerika (Kanada, Meksika), Asya, Güney Amerika, Afrika ve Avustralya/Okyanusya dahil olmak dünyanın diğer bölgelerindeki PCC üretim kapasitesinin yılda 2000 kt olduğu tahmin edilmektedir.

7.12.1.5.2 Avrupa Birliğinde PCC üretim kapasitesi

AB-25 ülkelerinde PCC üretim kapasitesi, Tablo 7.76'da verilmektedir (referans yıl: 2003).

Üreticiler	Ülke	Bölge	Kapasite		PCC tipi
			kg/yıl	%	
	Finlandiya	Imatra			Bulamaç
	Finlandiya	Kemi			Bulamaç
	Finlandiya	Kuusankosi			Bulamaç
	Fransa	Etival Clairefontaine			Bulamaç
	Portekiz	Setubal			Bulamaç
	İsveç	Nymölla			Bulamaç
	İsveç	Lessebo			Bulamaç
Üretici A		Alt toplam	550	21,0	
	Avusturya	Golling			Bulamaç
	Macaristan	Szolnok			Bulamaç
	Hollanda	Moerdijk			Bulamaç
	Portekiz	Fatima			Bulamaç
	İspanya	Hernani			Bulamaç
Üretici B		Alt toplam	555	21,2	
	Avusturya	Wattens			Bulamaç
	Almanya	Hahnstätten			Kuru
	Almanya	Neidenfels			Bulamaç
Üretici C		Alt toplam	88	3,3	
	Avusturya	Ebensee			Kuru
	BK	Lostock			Kuru
	Fransa	Giraud			Kuru
	Fransa	Quimperlé			Bulamaç
	Almanya	Rheinberg			Kuru-bulamaç
	İtalya	Angera			Kuru
Üretici D		Alt toplam	224	8,5	
	Belçika	Hermalle sous Huy			Kuru-bulamaç
	BK	Lifford			Kuru
	Finlandiya	Äänekoski			Bulamaç
	Finlandiya	Anjalankoski			Bulamaç
	Finlandiya	Lappeenranta			Bulamaç
	Finlandiya	Tervakoski			Bulamaç
	Fransa	Saillat			Bulamaç
	Fransa	Docelles			Bulamaç
	Fransa	Alizay			Bulamaç
	Almanya	Schongau			Bulamaç
	Almanya	Walsum			Bulamaç
	Polonya	Kwidzyn			Bulamaç
	Portekiz	Figueira da Foz			Bulamaç
	Slovakya	Ruzomberok			Bulamaç
Üretici E		Alt toplam	1100	42,0	
	İspanya	Argelaguer			Kuru
	Almanya	Leuna			Kuru
	Fransa	Caffiers			Kuru
	Polonya	Janikowo			Kuru
	Polonya	Inowroclaw			Kuru
	BK	Brassington			Kuru
	İspanya	Revilla de Camargo			Kuru
Diğer Üreticiler		Alt toplam	105	4,0	
Toplam			2622	100	

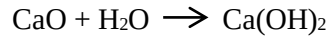
Tablo 7.76: AB-25 PCC kapasitesi ve üreticiler (referans yıl: 2003) [94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004], [115, CAA-Avrupa, 2004]

AB-25 bölgesinde Polonya, Macaristan ve Slovakya dahil olmak üzere 14 Üye Devlette 42 bölgede faaliyet gösteren toplam 12 PCC üreticisi vardır. AB-25 bölgesindeki toplam PCC kapasitesi 2600 kt/yıl'ın biraz üzerindedir [94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004], [115, CAA-Avrupa, 2004].

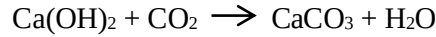
7.12.2 Proses açıklaması

PCC üretiminde en çok kullanılan yöntem kalsiyum hidroksit ve karbondioksitin stokiyometrik reaksiyonudur. Şekil 7.38'de gösterilen proseste [115, CAA-Avrupa, 2004], bitişik atık akımından gelen CO₂ emisyonları PCC sentezi için bulamaç haldeki sulu kireç ile reaksiyona girmek üzere geri kazandırılır. Atık akımının mevcut olmadığı durumlarda sıvı CO₂ veya kireç fırını egzoz gazı kullanılabilir- ikinci durum için CL ile ilgili MET-Ref'e bakın. Atık gaz kaynağı veya diğer CO₂ üretim yöntemi PCC prosesinin bir parçası olmadığından bu konuların bu belge kapsamına girmediğine dikkat edilmelidir.

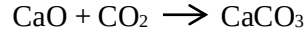
PCC üretiminin ilk adımı kirecin söndürülmesidir, bu işlem aşağıdaki reaksiyona göre sönmemiş kireç sulandırılarak (kirecin suyla reaksiyonu) yapılır. Söndürme prosesi genellikle sürekli bir prosestir ancak kesikli proses de olabilir.



Prosesin ikinci adımı karbonlaştırma veya kireç sütü ve CO₂'den CaCO₃'ün çöktürülmesidir. Karbonlaştırma genellikle aralıklı bir prosestir. Bu adımda, geri kazanılan baca gazı (veya kireç fırını egzoz gazı veya başka bir kaynaktan elde edilen gaz haldeki CO₂) kireç sütüyle temas ettirilir, bunun sonucunda kalsiyum karbonat kristalleşir.



Bu durumda genel stokiyometrik reaksiyon:



PCC özellikleri şu faktörlere göre kontrol edilir:

- Sıcaklık (kireç sütü karbonlaştırma öncesi soğutulabilir veya ısıtılabilir)
- CO₂ konsantrasyonu ve debisi
- Karıştırma seviyesi
- Sulu kireç bulamacının parçacık boyutu, konsantrasyonu ve içindeki safsızlıklar
- Katkı maddeleri.

PCC 'uydu' tesisinde PCC ürünü müşteriye boru hattı aracılığıyla bulamaç halinde teslim edildiğinden ve kristalizasyon prosesinden itibaren doğrudan kullanıma hazır olduğundan bu genellikle prosesi tamamlar.

Aşağıdaki adımlar genellikle sürekli ve tümü (veya bir bölümü birleştirilerek) özel müşteri gereksinimlerini karşılamak veya tesis dışı teslimatlar için suyun miktarını azaltmak için kullanılır:

- Kaplama (bazı PCC türleri için)
- PCC bulamacının suyunun alınması
- Dispersiyon
- Kurutma
- Öğütme
- Ambalajlama.

Bu proses adımlarında kullanılan ekipman aşağıdaki gibi nihai PCC özellikleri dikkate alınarak tasarlanır:

- Bazı türler hassastır (kristallerin veya toprakların parçalanma riski)
- Bazı türler ısıya duyarlıdır.

Ayrıca, safsızlıkları uzaklaştırmak için bazı ayırma aşamaları da proses dahil edilir:

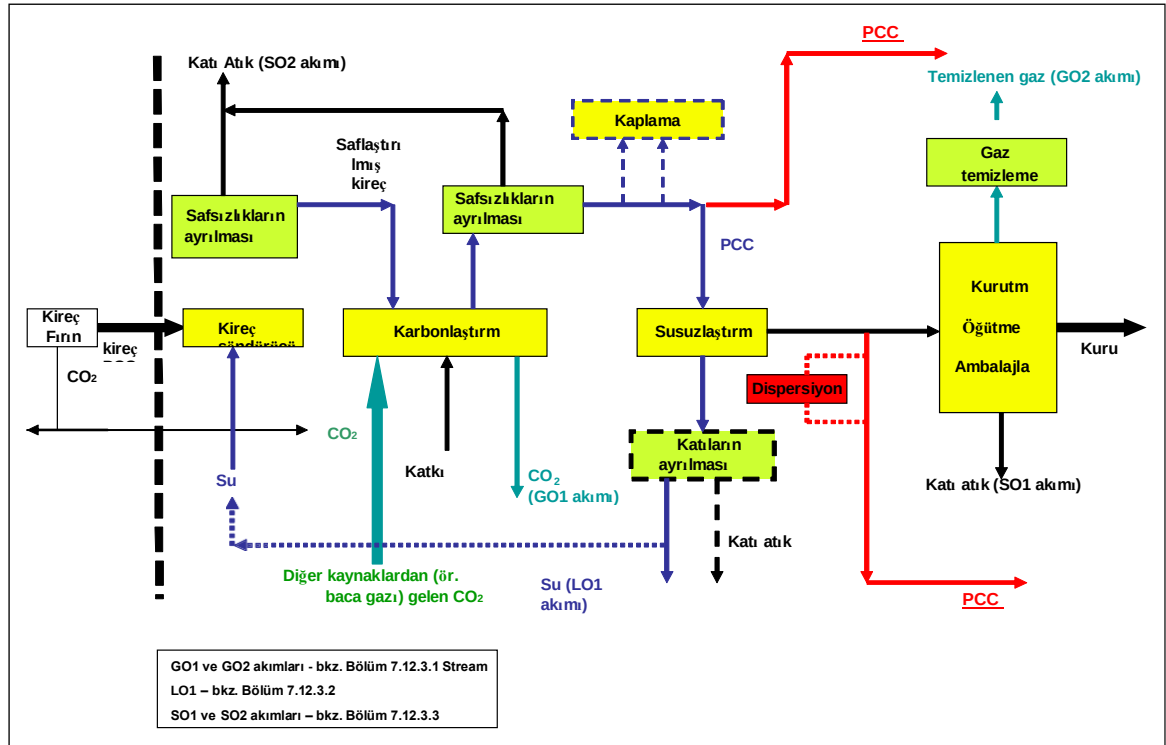
- Katı safsızlıkların kireç sütünden ayrılması (elekler, hidrosiklonlar)
- Katı safsızlıkların (kum taşı) PCC bulamacından ayrılması
- Baca gazının yıkanması.

PC tesisi CO₂ besleyen başka bir tesise bağlanmazsa kireç ve CO₂ kireç fırınlarındaki kireçtaşının kalsinasyonu ile üretilir. Kireç üretim teknikleriyle ilgili daha ayrıntılı bilgi Çimento ve Kireç Üretim Sektörleri (CL) ile ilgili MET-Ref'de bulunabilir.



Proseste CO₂ kaybının bir bölümü fazladan kireç üretilerek dengelenmek zorunda kalınabilir.

Şekil 7.38'de PCC üretimi için proses akış şeması gösterilmektedir: kireç fırını (CL ile ilgili MET-Ref kapsamına girer) ve ana PCC prosesi (bu belge kapsamına girer).



Şekil 7.38: PCC üretimi için proses akış şeması [94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004], [115, CAA-Avrupa, 2004]

7.12.3 Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri

Kireç fırınlarının (veya PCC üretimi için başka hammaddeleri besleyen hammadde kaynağı) çevresel etkileri bu bölüm kapsamında değerlendirilmez. Burada atıfta bulunulan Çimento ve Kireç Üretim Sektörleri (CL) ile ilgili MET-Ref, bu potansiyel etkilerle ilgili değerli bilgiler sunmaktadır. Ancak, PCC üretimi için fırınları çalıştırırken nihai PCC ürünü kalitesini etkilediği için CO₂'nin saflığına özellikle dikkat edilmelidir [94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004].

PCC üretimiyle ilgili temel çevresel sorunlar katı atık, toz emisyonu ve enerji tüketimidir [94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004].

Katı atık çoğunlukla kalsiyum karbonattan oluşur: PCC, kalsiyum oksit veya hidroksit ve kireçten kaynaklı mineral safsızlıkları.

Tablo 7.77'de prosesin ana girdileri ve çıktıları gösterilmektedir. Bu tabloda gösterilen değerler gerçek PCC türleriyle ilgilidir.

Tüketim/emisyon	Bir ton PCC başına ^(*)	PCC prosesindeki yeri	Açıklama
Ana hammadde			
Ham kireç	600 – 660 kg	Söndürme	
CO ₂	500 – 800 kg	Karbonlaştırma	(1)
Proses suyu	2 – 10 m ³	Söndürme	(11)
Enerji			
Yakıt	0 – 7,5 GJ	Karbonlaştırma, kurutma	(2)
Elektrik	60 – 500 kWh		(3)
Havaya salınan emisyonlar			
CO ₂ (4)	50 – 350 kg	Karbonlaştırma (GO1)	(1)
Toz	Bildirilmedi	Kurutma, öğütme, paketleme (GO2)	(5)
Suya salınan emisyonlar			
Kimyasal katkı maddeleri	Az miktarda	Susuzlaştırma (LO1)	(6)
pH	6,0 – 12,4	Tesis atık suyu	(10)
Askıda katı maddeler	1 – 30 kg	Susuzlaştırma (LO1)	(7)
Katı atıklar			
İnce parçacıklar (<100 mikron)	<10 kg	Kurutma, öğütme, paketleme (SO1)	(8)
İri parçalar (1 mm- 50 mm)	2 – 100 kg	Söndürme, karbonlaştırma (SO2)	(9)

(1) Absorpsiyon verimi bazı türler için düşük olabilir (sıcaklık, kireç sütü viskozitesi, CO₂ debisi, baca gazındaki CO₂ içeriği vb.)

(2) Karbonlaştırma prosesi ve susuzlaştırma verimine bağlıdır. Yakıt tüketimi aralığının geniş olması PCC tesislerinin farklı düzene sahip olmasıyla açıklanabilir. PCC tesislerinin çoğunda PCC bulamaç olarak üretilir (yakıt tüketimi düşük seviyededir; bazı PCC üreticileri hiç yakıt kullanmaz), kuru PCC ürünü üreten tesisler ise (kurutma adımı eklenir) çok daha fazla yakıt kullanır (yakıt tüketimi yüksek bir seviyededir)

(3) CO₂ sıkıştırma dahil

(4) PCC prosesi genellikle net CO₂ tüketicisidir (kullanılan ve yayılan CO₂ arasındaki fark). Verilere enerji tüketimiyle ilgili CO₂ dahil değildir (çapraz ortam etkisi)

(5) Egzoz gazları filtrelendir veya yıkanır

(6) Karbonlaştırma veya kaplama adımı katkı maddeleri (az miktarda) kullanılabilir. Bunların bir bölümü suda kalabilir. Kullanılan prosese bağlıdır.

(7) Susuzlaştırma cihazları (filtreler, santrifüjler vb.) katı maddeleri ayıracak şekilde tasarlanır. Ultra ince PCC üretiminde çok fazla ultra ince tanecik suda kalır. Bu durumda çöktürme cihazları kurulabilir.

(8) Düşük kaliteli PCC, sızıntılar

(9) Kireç sütü saflaştırma adımından gelen kalsine edilmemiş kireç taşı ve kum fiyatları; PCC bulamacı saflaştırma işleminden kalan kum taşları

(10) Müşterinin sahasında bulunan PCC tesisinden gelen atık su genellikle sahadaki merkezi atık su arıtma tesisine boşaltılır

(11) Bölgesel duruma bağlı olarak ilave proses suyu kullanılabilir.

(*) Bu tablodaki rakamlar çeşitli ölçümlere veya tahmin tekniklerine göre yıllık ortalama değer aralıklarını gösterir. Yeni türlerin üretimi (boyut, şekil, kaplama vb.) proses üzerinde belirli bir etkiye sahip olabilir ve girdi ve çıktı seviyelerini değiştirebilir.

Tablo 7.77: PCC üretim prosesindeki başlıca girdi/çıktı seviyeleri [94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004], [115, CAA-Avrupa, 2004]

7.12.3.1 Havaya salınan emisyonlar

CO₂ emisyonları karbonlaştırma adımından ve kireç fırınından kaynaklanır (fakat yalnızca izole tesis CO₂ besleyen tesise bağlanmadığında). Ancak, çoğu durumda PCC prosesi, diğer endüstriyel faaliyetlerde üretilen karbondioksiti kullandığından net bir CO₂ tüketicisidir.

Prosesin farklı adımlarında (kireç alma, PCC kurutma, öğütme, paketleme) toz yayılır ve standart filtreleme veya yıkama cihazlarında toplanır (GO2 akımı- bkz. Şekil 7.38 ve Tablo 7.77). Kapsama adımı amonyak kullanılırsa havaya difüz emisyon salınımı da gerçekleşebilir.

7.12.3.1.1 Karbonlaştırma adımında CO₂ yakalama

CO₂ absorpsiyon hızı aşağıdaki parametrelere bağlıdır:

- Kireç sütü viskozitesi
- Sıcaklık (ayrıca parçacık şekilleri ve boyutlarıyla ilgili)
- Karıştırma (ayrıca parçacıkların toplanmasıyla ilgili)
- CO₂ konsantrasyonu ve debisi (PCC kalitesiyle ilgili).

Bir ton PCC üretmek için gereken CO₂ miktarı stokiyometriye bağlıdır, 1000 kg PCC üretmek için 440 kg CO₂ 740 kg kalsiyum hidroksitle reaksiyona girmelidir. CO₂ absorpsiyon hızı değiştirilse de bir ton PCC başına absorbe edilen CO₂ miktarı değiştirilemez. PCC üretimi doğrudan kireç fırınlarıyla bağlantılı değilse PCC sentezinde yakma kaynağının atık akımından çıkan stokiyometrik miktarlarda CO₂ tüketilir.

Bu nedenle, PCC prosesinde CO₂ absorpsiyonu veriminin başlangıçtaki CO₂ kaynağından atmosfere yayılan CO₂ miktarı üzerinde etkisi yoktur (yakma prosesi).

7.12.3.1.2 Kireç fırınından kaynaklı CO₂ emisyonları

PCC tesisinde kireç fırını varsa fırın üretim hızı karbonlaştırma adımında CO₂ tüketimine kıyasla çok yüksekse CO₂ emisyonu gerçekleşir. Kireç fırını sürekli rejimde çalıştığından ve karbonlaştırma aralıklı bir işlem olduğundan her karbonlaştırma kesintisinde havaya CO₂ emisyonu gerçekleşir. Bu nedenle, yeterli işletme ve bakım planlaması önemlidir- kireç fırınıyla ilgili emisyon seviyeleri için CL ile ilgili MET-Ref'e bakın.

7.12.3.2 Suya salınan emisyonlar

Suya salınan emisyonların asıl kaynağı susuzlaştırma adımıdır (LO1 akımı- bkz. Şekil 7.38 ve Tablo 7.77). PCC özelliklerini kontrol etmek veya değiştirmek için karbonlaştırma ve kaplama adımlarında eklenen katkı maddelerinin bir kısmı suda kalır. Su aynı zamanda kalsiyum oksidin kalsiyum hidroksite dönüşmesi sonucu oluşan çözünmüş tuzları da içerir. Söndürme adımında bu suyun geri dönüştürülmesi PCC sentezini önemli ölçüde etkiler. Su geri dönüşüm işlemi, başlangıçtaki suyun kalitesi, hammadde kalitesi ve ürün kalitesi gereksinimlerinden etkilenir.

Ultra ince parçacıklar üretilirken susuzlaştırma adımından gelen suda çok fazla PCC bulunabilir. Bu durumda su çökeltme cihazlarında filtrelenebilir veya arıtılabilir.

7.12.3.3 Katı atıklar

Bir ton PCC başına 2-200 kg miktarında oluşan ana katı atıklar söndürme ve karbonlaştırma adımlarından kaynaklanır (SO2 akımı- bkz. Şekil 7.38 ve Tablo 7.77). PCC bulamacının suyunu giderme sonrasında katı ayırma adımında da az miktarda katı atık oluşur. İkinci katı atık bölümü kurutma, öğütme ve paketleme işlemleri sonucu oluşur (SO1 akımı- bkz. Şekil 7.38 ve Tablo 7.77). Bazı durumlarda düşük kaliteli PCC üretimi de oldukça önemli bir atık akımı kaynağı olabilir.

7.12.4 Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler

Giriş: Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler – bkz. Bölüm 7.1.4

PCC, çok farklı fiziksel özelliklerin (ör. kristallerin ve topakların parçacık boyutu dağılımları ve morfolojileri) gerekli olduğu çok çeşitli uygulamalarda kullanılır. Bu nedenle, PCC tesisinin karmaşıklığı gerekli ürün uygulamalarının miktarına bağlı olacaktır.

Enerji tüketimi ve atık miktarı da PCC kalite özellikleriyle ilgilidir. Ek olarak, PCC tesisinin yeri (müşterinin veya hammadde tedarikçisinin üretim tesisinde veya tesis dışında bulunup bulunmaması) PCC tesisinin tasarımını etkiler. Müşterinin üretim sahasında veya tedarikçinin tesisinde bulunan PCC tesisleri, su kaynağı, atık su arıtma, yağmur suyu kontrolü ve katı atık yönetimi dahil olmak üzere pek çok çevresel hizmeti 'ev sahibi' tesisten alabilir. Gelecekte PCC'nin mevcut veya yeni uygulamalar için geliştirilmesiyle yeni üretim yöntemleri ortaya çıkabilir [94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004], [115, CAA-Avrupa, 2004].

7.12.4.1 PCC tesisinin tasarlanması, yapılandırılması ve işletilmesi

Tanım

Katı atık miktarını ve enerji tüketimini azaltmak için PCC tesisi tasarlanırken, yapılandırılırken ve işletilirken aşağıdaki hususlar dikkate alınır:

- Uygun hammaddelerin (kireç, CO₂, su) mevcudiyeti
- Hammaddelerin ve ara ürünlerin saflaştırılması (bunun sonucunda silika, alümina gibi hammaddelerden kaynaklı safsızlıklar içeren katı atık oluşur)
- Üretim ekipmanlarının farklı PCC türlerine göre uyarlanması (geniş enerji tüketim aralığı).

Örneklerden bazıları şunlardır [94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004], [115, CAA-Avrupa, 2004]:

- Kireç sütü kalitesinin kireç kalitesi ve söndürme koşullarından etkilenmesi
- Bazı uygulamalarda PCC özelliklerinin parçacıkların toplanmasına bağlı olması. Susuzlaştırma cihazları kopmaları önleyecek şekilde tasarlanır. Bu durumda susuzlaştırma verimi en üst seviyeye çıkarılmaz ve kurutma sırasında enerji tüketimi sızdırmazlık malzemeleri, mürekkep ve plastik uygulamalarında yüksek olabilir, ultra ince PCC parçacıkları gerekir. Bu küçük parçacıkların üretimi için şunlara ihtiyaç olabilir:
 - Kireç sütünün soğutulması (soğutma suyu kullanımı ve gerektiğinde soğutma için enerji tüketimi)
 - Karbonlaştırma kaplarının temizlenmesi (ilave atık oluşumu). Uygun aşılama olmazsa kristalizasyon kontrol altına alınamaz. Bazı durumlarda yıkama suları arıtılabilir ve geri dönüştürülebilir (veya PCC tesisinin büyük bir işleme kompleksinin bir parçası olduğu durumlarda kuru hidrat üretimi gibi işlemler için geri dönüştürülür).
 - PCC bulamacı eleme işleminin iyileştirilmesi (atık miktarında artış)
 - Öğütme (elektrik tüketiminde artış).

Elde edilen çevresel faydalar

PCC tesisi, katı atık miktarı ve enerji tüketimi azaltılarak çöktürülmüş kalsiyum karbonat üretiminin çevre üzerindeki etkisi en aza indirilecek şekilde tasarlanır, yapılandırılır ve işletilir.

Çapraz ortam etkileri

Bu teknik herhangi bir yan etkiye ve zarar sebep olmaz. Bununla birlikte, iyi tasarlanmış bir PCC tesisinde en başından itibaren çevreyi korumaya yönelik entegre bir yaklaşım benimsenir.

İşletim verileri

Tablo 7.77'deki verilere bakın ve Şekil 7.38'e bakın. Ayrıca Şekil 1.15'e ve bu belgedeki Bölüm 2 'ye bakın.

Uygulanabilirlik

Bu teknik, bulamaç veya kuru ürün formunda farklı türlerde nihai ürün üreten PCC tesisleri için uygulanabilir (bkz. Tablo 7.76).

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç

PCC tesisinde yüksek malzeme ve enerji verimi, çevrenin korunması, yüksek kaliteli PCC ürünü, çöktürülmüş kalsiyum karbonat üretiminde düşük üretim maliyeti.

Örnek tesisler

Herhangi bir özel örnek tesis belirtilmemiştir. Tablo 7.76'da verilen AB-25 ülkelerindeki PCC tesisleri listesine bakın.

Referans literatür

[94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004], [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [115, CAA-Avrupa, 2004]. Ayrıca Çimento ve Kireç Üretim Endüstrisi (CL) ile ilgili MET-Ref'e bakın.

7.12.4.2 Katı atık azaltmaTanım

Mümkün olduğunda katı atıkların geri dönüşümü, özellikle aşağıdaki katı atık akımları söz konusu olduğunda MET'in belirlenmesinde dikkate alınması gereken bir tekniktir:

- PCC prosesine geri dönüştürülecek düşük kaliteli PCC ürünü (SO₁ akımı dahil- bkz. Şekil 7.38 ve Tablo 7.77). Geri dönüşüm oranı, kalite gereksinimleriyle uyumlu olmalıdır. Düşük kaliteli ürünlerin bir kısmı daha düşük fiyata satılabilir
- Hala değerli bir kalsiyum kaynağı olduklarından hammadde olarak geri dönüştürülecek diğer katı atıklar (özellikle SO₂ akımı- bkz. Şekil 7.38 ve Tablo 7.77). Özellikle çimento ve/veya kireç tesisi yakındaysa çimento veya kireç sektörü için geri dönüşüm en çok uygulanabilecek seçenektir (bkz. Bölüm 7.12.1.4), ancak bu seçeneğin uygulanabilir olup olmadığı kullanılan kalsinasyon ekipmanının türüne bağlı olacaktır
- Gelecek vaadeden bir diğer seçenek, PCC tesisinden çıkan katı atıkların (SO₂ akımı- bkz. Şekil 7.38 ve Tablo 7.77) toprağı iyileştirme maddesi olarak kullanılmasıdır. PCC katı atıklarının alkalinitesinin yüksek olması bu malzemenin tarımsal kirecin yerine kullanılmasına imkân verir. Ancak, kireç yayma teknolojisi (parçacıkların dağılımı toprakta düzgün kireç asimilasyonu için ön koşul olsa da) genellikle çamurların pelet haline getirilmesini gerektirir.

Elde edilen çevresel faydalar

Düşük kaliteli ürünlerin PCC prosesine geri kazandırılması söndürücüden gelen katı atıkların hammadde olarak tercihen çimento veya kireç sektöründe kullanılması, PCC üretiminden çıkan katı atıkların azalmasını sağlar.

Çapraz ortam etkileri

Herhangi bir bilgi gönderilmedi.

İşletim verileri

Tablo 7.77'deki verilere bakın ve Şekil 7.38'e bakın. Ayrıca bu belgedeki Bölüm 2'ye bakın.

Uygulanabilirlik

Bu teknik, bulamaç veya kuru ürün formunda farklı türlerde nihai ürün üreten PCC tesislerinde değişen düzeylerde uygulanabilir (bkz. Tablo 7.76).

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç

PCC prosesinde yüksek malzeme ve enerji verimi ve çevrenin korunması.

Örnek tesisler

Herhangi bir özel örnek tesis yoktur.

Referans literatür

[94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004], [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [115, CAA-Avrupa, 2004].

Ayrıca Çimento ve Kireç Üretim Endüstrisi (CL) ile ilgili MET-Ref'e bakın.

7.12.4.3 CO₂'nin yakalanması ve CO₂ emisyonlarının azaltılması

Tanım

PCC üretimi için bazik hammadde (kalsiyum oksit) üretimi yakıt ve kalsinasyona bağlı CO₂ emisyonuna neden olur. Bu emisyonlar, Çimento ve Kireç Üretim Endüstrisi (CL) ile ilgili MET-Ref'te açıklanmaktadır.

PCC karbonlaştırma prosesinde hammadde olarak CO₂ kullanılır. Kireç fırınının PCC tesisiyle birleştirildiği durum haricinde (aşağıya bakın) PCC karbonlaştırma prosesi sonucunda CO₂ üretilmez. Bir ton PCC üretmek için gerekli CO₂ miktarı (bir ton PCC başına 440 kg CO₂) stokiyometriye bağlıdır ve bir ton PCC başına absorbe edilen miktarı değiştirmek imkansızdır. Her bir PCC tesisinde belirli miktarda PCC üretilir ve bu nedenle karbonlaştırma adımındaki CO₂ absorpsiyon veriminden bağımsız olarak sabit miktarda CO₂ absorbe edilir.

CO₂ absorpsiyon artırılması ve bir PCC tesisinin kireç fırınına bağlı olduğu durumda CO₂ emisyonlarının azaltılması konusunda iki önemli muhtemel durum dikkate alınmalıdır:

- CO₂ absorpsiyonu bazı durumlarda karıştırma verimi artırılarak (ör. pervane tasarımı) artırılabilir
- Özel proses kontrolü gaz kaynağından (veya kireç fırını) çıkan CO₂ emisyonlarını aşağıdaki yollarla azaltabilir:
 - Aralıklı karbonlaştırma işleminin otomatik başlatılması
 - Karbonlaştırma sırasının otomatik hale getirilmesi
 - CO₂ üretim ve tüketim oranlarının optimizasyonu.

Elde edilen çevresel faydalar

Genel olarak PCC prosesinde CO₂ (genellikle kâğıt fabrikası güç üretim kazanı veya kalsinatör gibi yakma kaynağından gelir) hammadde olarak kullanılır. Bu nedenle, PCC prosesi sonucunda besleme kaynağından atmosfere salınan CO₂ emisyonlarında azalma meydana gelir. Ancak, karbondioksit PCC prosesi için gerekli CaO üretiminde başka bir yerde ortaya çıktığından bu, genel CO₂ dengesini etkilemez.

Çevresel faydalara ancak PCC tesisi kireç fırınına bağlanırsa ve yukarıdaki paragrafta açıklandığı gibi CO₂ emisyonlarının azaltılmasına yönelik önlemler uygulanırsa ulaşılabilir.

Çapraz ortam etkileri

Karıştırma verimi artırılarak CO₂ absorpsiyonu artırıldığında PCC ürün kalitesini etkileyebileceğinden elektrik tüketimindeki artışa ve PCC topaklarının parçalanmasına dikkat edilmelidir.

İşletim verileri

Tablo 7.77'deki verilere bakın ve Şekil 7.38'e bakın. Ayrıca bu belgedeki Bölüm 2'ye bakın.

Uygulanabilirlik

Bu teknikte yer alan önlemler, bulamaç veya kuru ürün formunda farklı türlerde nihai çöktürülmüş kalsiyum karbonat ürünü üreten PCC tesislerinde değişen düzeylerde uygulanabilir (bkz. Tablo 7.76).

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç

PCC prosesinde CO₂ gazının yüksek düzeyde kullanılması ve çevrenin korunması.

Örnek tesisler

Herhangi bir özel örnek tesis yoktur.

Referans literatür

[94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004], [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [115, CAA-Avrupa, 2004]. Ayrıca Çimento ve Kireç Üretim Endüstrisi (CL) ile ilgili MET-Refe bakın.

7.12.4.4 Suya salınan emisyonlarTanım

PCC tesisinden çıkan atık sular, soda külü tesisinden veya bağlantılı endüstriyel kimyasal kompleksten salınan sıvı atıkların yalnızca bir bölümü olabilir. Böyle bir durumda PCC tesisinden çıkan atık sular normalde toplanır ve söz konusu kimyasal kompleks için ortak atık su arıtma sisteminde arıtılır. PCC tesisi izole edilirse atık sudaki askıda katı madde içeriği, çökeltme sistemleri kullanılarak azaltılabilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Entegre veya izole atık su arıtma sisteminde PCC tesisinden salınan sıvı atıkların düzgün şekilde arıtılması, çöktürülmüş kalsiyum karbonatın çevre üzerindeki etkisini azaltır.

Çapraz ortam etkileri

Herhangi bir bilgi gönderilmedi.

İşletim verileri

Tablo 7.77'deki verilere bakın ve Şekil 7.38'e bakın. Ayrıca bu belgedeki Bölüm 2'ye bakın.

Uygulanabilirlik

Bu teknikte yer alan önlemler, soda külü tesisiyle veya bağlantılı bir endüstriyel kimyasal kompleks ile entegre PCC tesislerine ve izole PCC tesislerine değişen düzeylerde uygulanabilir (bkz. Tablo 7.76).

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç

Sucul ortamın korunması.

Örnek tesisler

Herhangi bir özel örnek tesis yoktur.

Referans literatür

[94, CEFIC-SOLVAY S.A., 2004], [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [45, UBA - Almanya, 2001].

7.12.5 Kalsiyum karbonat üretimi için Mevcut En İyi Teknikler

Mevcut En İyi Teknikleri (MET) Bölümü ve içeriğinin anlaşılması için genel bilgiler Bölüm 7.1.5.'te yer almaktadır.

Bu belgenin önceki kısımlarında açıklandığı gibi çöktürülmüş kalsiyum karbonat (PCC), kalsiyum hidroksit ile karbondioksitin PCC bulamacı veya PCC kuru ürünü oluşturacak şekilde reaksiyona girmesiyle üretilir. İki temel proses düzenlemesi mümkündür. AB'deki PCC tesislerinin çoğunda diğer kaynaklardan alınan ham kireç ve sahadaki (veya komşu üretim sahalarındaki yakma kaynakları) diğer proseslerde bölgesel olarak elde edilebilen gaz formdaki CO₂ kullanılır ve bu durumda PCC tesisi net bir CO₂ tüketicisidir.

Ancak, bazı durumlarda hem kireç hem CO₂, sahadaki PCC tesisiyle entegre kireç fırınından alınır ve bu durumda PCC tesisi net bir CO₂ yayıcısıdır.

Bu nedenle, kireç fırınlarının çalışmasıyla ilgili bilgilerin Çimento ve Kireç ile ilgili MET-Ref'e dahil edildiği akılda tutularak diğer proseslerden gelen CO₂ ve kirecin kullanılmasına dayanan PCC üretimi ve kireç fırını yöntemiyle PCC üretimi için çıkarılan MET sonuçları ortaktır ve aşağıdaki gibidir.

Diğer proseslerden gelen CO₂ ve kirecin kullanılmasına ve sahadaki kireç fırınından çıkan kireç ve CO₂ kullanılmasına dayanan MET üretimi için MET şu şekildedir:

1. Özellikle karbonlaştırma adımındaki tesis işletme ve proses parametrelerinin (kireç sütünün viskozitesi, sıcaklık, karıştırma hızı, CO₂ konsantrasyonu ve debi vs.) optimize edilmesi ve ayrıca özel proses kontrolüyle (aralıklı karbonlaştırma işleminin otomatik başlatılması, karbonlaştırma sırasının otomatik hale getirilmesi, CO₂ besleme ve tüketim oranının optimizasyonu) hammadde ve enerji tüketiminin en aza indirilmesi ve PCC tesisinden çıkan fazla CO₂'nin azaltılması - bkz. Bölüm 7.12.3, 7.12.3.1.1 ve 7.12.4.3.
2. Toz önleme ve azaltma tekniklerini uygun şekilde birleştirerek (ör. torba filtreler ve yıkayıcılar) kireç alma ve PCC kurutma, öğütme ve paketleme işlemleri sırasında havaya salınan toz emisyonlarının azaltılması (bkz. Bölüm 7.12.3 ve 7.12.3.1). Daha fazla bilgi Bölüm 8.2.3.7 ve CWW MET-Ref'te bulunabilir.
3. Susuzlaştırma adımıdan çıkan atık suyu kontrollü bir şekilde geri dönüştürüp kireç söndürme adımıyla kullanarak (proses suyunun kalitesi, hammadde kalitesi ve nihai PCC kalitesi dikkate alınarak) ardından gerekiyorsa PCC tesisinden salınan atık suları entegre veya izole atık su arıtma sisteminde (ilave filtreleme veya çökeltme cihazları) tekrar arıtarak suya salınan askıda katı madde ve kimyasal katkı maddesi emisyonlarının üretilen bir ton kuru PCC başına 1-30 kg'a düşürülmesi - bkz. Bölüm 7.12.3, 7.12.3.2 ve 7.12.4.4..
4. Söndürme ve karbonlaştırma adımları ve katıların (kum taşı) PCC bulamacından ayrılma adımı sonucunda toprağa boşaltılan katı katıkların miktarının en aza indirilmesi. Bir ton kuru PCC ürünü başına 600-660 kg ham kireç tüketilmesi (1 ton PCC üretmek için 560 kg CaO stokiyometrik oranı göz önünde bulundurularak) ve kireç kullanım veriminin %93 (600 kg/t'de) ve %85'te (660 kg/t) arasında tutulması. Hammaddenin yaklaşık %15'i proses sonunda katı atığa dönüştüğünden bu son rakamlar daha düşük performans hedefleridir (bkz. Bölüm 7.12.3, 7.12.3.3 ve 7.12.4.2).
5. Kalitesi düşük PCC ürünü geri dönüştürüp PCC prosesinde yeniden kullanarak ve PCC prosesinden gelen diğer katı atık akımlarını (kalsiyum kaynağı olarak) çimento ve kireç sektöründe ve bölgesel olarak mümkünse toprağı iyileştirme amacıyla kullanarak katı atık miktarının azaltılması (geri dönüşüm oranının PCC ürününün kalite gereksinimleriyle uyumlu olması gerektiği akılda tutularak) (bkz. Bölüm 7.12.3 ve 7.12.4.2).

7.13 Sodyum klorat

7.13.1 Genel bilgiler

7.13.1.1 Giriş

Sodyum klorat (NaClO_3), ağırlıklı olarak (%95'in üzerinde) kâğıt hamuru ve kâğıt üretiminde kullanılan bir ara ürün olup kimyasal ağaç hamuru için ağartıcı bir madde olan klor dioksit (ClO_2) dönüştürülür [6, CEFIC, 2002].

Proses, anottan gelen klorun sodyum hipoklorit formunda sodyum hidroksit ile birleşik kaldığı ve ardından sodyum klorat ve klora ayrıştığı pH koşullarında sodyum klorür suyunun elektrolizine dayanır. Denklemler:

Elektrokimyasal bölümü: $\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HClO} + \text{H}^+ +$

2e^- Kimyasal bölümü: $\text{HClO} \rightarrow \text{ClO}^- + \text{H}^+$

ve $2\text{HClO} + \text{ClO}^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}^+$

Genel denklem: $\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaClO}_3 + 3\text{H}_2 \text{ (gaz)}$

Tuzlu su hazırlama işlemi genel olarak kalsiyum, magnezyum, ağır metaller ve sülfatların uzaklaştırılmasından oluşur ve proses bu belgenin soda külüyle ilgili 2. Bölümünde ve Klor-Alkali Üretim Sektörü (CAK) ile ilgili MET-Ref'te açıklanan prosese çok yakındır.

Elektrolizde pH dikkatli bir şekilde kontrol edilir ve tampon madde sodyum dikromat ile dengelenir. Elektroliz hücrelerinden çıkan likörde bulunan sodyum hipoklorit sodyum klorata dönüştürülür ve oluşan çözelti kristalizasyon işlemine gönderilir. Burada katı sodyum klorat kristalleri ana likörden ayrılır, suyla yıkanır ve uygulamaya bağlı olarak ıslak veya kuru halde gönderilir, ana likör ise elektroliz adımına geri gönderilir.

Elektroliz adımıyla üretilen hidrojen, kimyasal proseslerde yakıt veya hammadde olarak yeniden kullanılmadan önce işleminden geçirilmelidir.

Hava emisyon kaynakları ağırlıklı olarak sodyum klorat kurutucusu (kuruluysa), katı maddelerin işlenmesi ve fazla hidrojen gazının salınmasıdır.

Tesise katı tuz beslendiğinde su emisyonu ihmal edilebilir boyutta olur. Katı atıklar, tuzlu su arıtma adımıyla oluşur ve tuzun saflığına bağlıdır (bkz. Bölüm 2 ve Bölüm 7.13.2.2).

Potasyum kloratın (KClO_3) EKÖK Direktifi Ek I, Madde 4.2(d)'de listelenen bir diğer 'seçilen örnek' LVIC-S ürünü olduğuna dikkat edilmelidir.

Potasyum klorat Avrupa'da iki sodyum klorat tesisinde üretilmektedir. Avrupa kapasitesinin %5'inden azı potasyum klorat üretiminde kullanılmaktadır.

Sodyum ve potasyum klorat üretiminde kullanılan proseslerde ve tekniklerde benzerlikler bulunduğu için (genel olarak hem NaClO_3 hem KClO_3 aynı dönüştürülebilir tesiste üretilir) sodyum klorür suyunun elektrolizine dayanan sodyum klorat prosesi, potasyum klorür suyunun elektrolizine dayanan KClO_3 üretimi için örnek olarak alınır ve KClO_3 üretiminin çevresel etkileri bu bölüme dahil edilmiştir.

7.13.1.2 Sodyum kloratın kullanımları

Sodyum klorat (NaClO_3) etkili bir oksitleyici maddedir. Sodyum klorat en çok kâğıt fabrikalarında kimyasal hamurun ECF ağartması için kullanılan klor dioksit üretiminde kullanılır. 2001'de bu kullanım Batı Avrupa'da (AB-15 Üye Devletler ve Norveç) toplam tüketimin %89'unu oluşturmaktaydı. Bu rakam Kuzey Amerika'da %99 ve Japonya'da %76'dır [66, CEFIC-Sodyum Klorat, 2004]. Ayrıca zararlı ot kontrolü, potasyum klorat ve sodyum klorit üretimi ve diğer küçük uygulamalarda da kullanılmaktadır [66, CEFIC-Sodyum Klorat, 2004], [109, SRI Uluslararası, 2002]. AB sınıflandırmasına (Nisan 2004) göre sodyum klorat oksitleyici (O), yutulduğunda zararlı (Xn) ve çevre için tehlikeli (N) bir maddedir. Termal ayrışma sonucunda toksit ürünler oluşabilir ve sodyum klorat yanıcı maddelerle karıştığında patlayıcı olabilir. Bu özellikler, depolama ve taşımayla ilgili özel düzenlemeler yapılmasını zorunlu hale getirir [66, CEFIC-Sodyum Klorat, 2004].

7.13.1.3 Üretim kapasitesi

Tablo 7.78'de gösterildiği gibi dokuz şirket ve 15 üretim sahasının bulunduğu Batı Avrupa'daki sodyum kloratın toplam üretim kapasitesi yaklaşık 700 kt/yıl'dır (2002 verileri). 25 üretim sahasının bulunduğu Kuzey Amerika'da üretim kapasitesi 2000 kt/yıl (2002 verileri) iken üç üretim sahasının bulunduğu Doğu Avrupa'da üretim kapasitesi 100 kt/yıl'ın altındadır (2002 verileri).

Ülke	Şirket sayısı	Tesis sayısı	Kapasite kt/yıl
Finlandiya	2	4	275
Fransa	2	2	155
İtalya	2	2	17
Norveç	2	2	55
Portekiz	1	1	21
İspanya	2	2	49
İsveç	1	2	115
TOPLAM	9 (*)	15	687
(*) Toplam dokuz şirket. Bazı şirketler birden fazla ülkede faaliyet göstermektedir.			

Tablo 7.78: Batı Avrupa'daki sodyum klorat üretim sahaları (2002 verileri)
[66, CEFIC-Sodyum Klorat, 2004], [109, SRI Uluslararası, 2002]

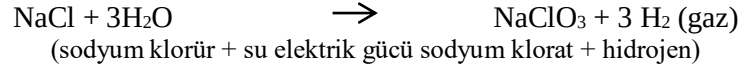
7.13.1.4 Ekonomik faktörler

Sodyum klorat ticari ürün olarak kabul edilir. Sodyum klorat tesisleri yüksek sermaye gerektirmektedir. Üreticiler benzer kalitede ürün sunmaktadır. Lojistik hizmetlerinin fiyatı ve kalitesi, sodyum klorat tedarikçisi seçerken göz önünde bulundurulacak ilk kriterlerdir. 2003 yılında kristal ürün fiyat aralığı Kuzey Amerika'da ton başına 400-450 Dolar, Avrupa'da ise ton başına 450-500 Euro'dur [66, CEFIC-Sodyum Klorat, 2004], [110, Harriman Chemsult Limited, 2004]. Son on yılda Batı Avrupa'da yeni bir tesis kurulmamıştır. 2004 yılında Güney Amerika'da yeni sodyum klorat tesisleri inşa edilmiştir, dünyanın diğer ülkelerinde ise projeler devam etmektedir [66, CEFIC-Sodyum Klorat, 2004].

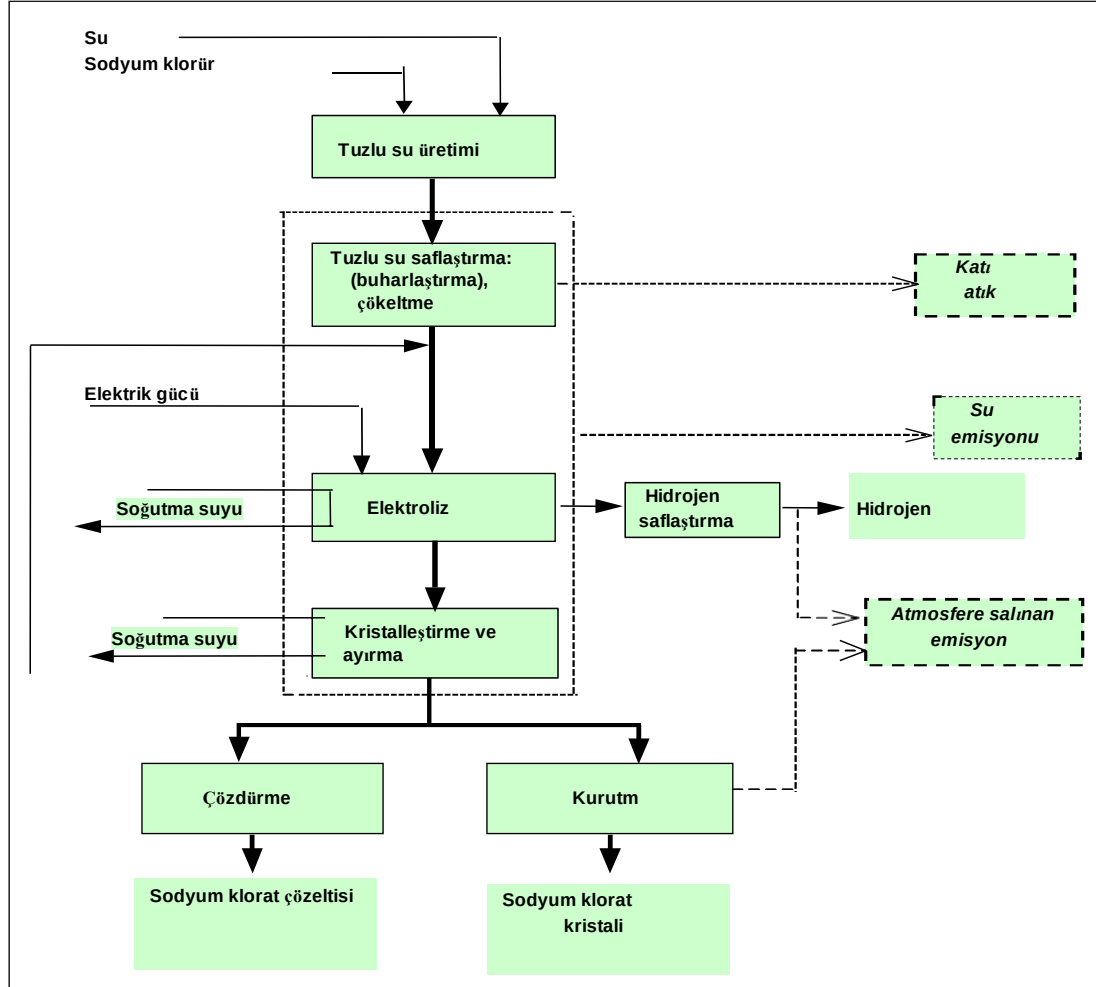
7.13.2 Uygulanan prosesler ve teknikler

Sodyum klorat sodyum klorür sulu çözeltisinin elektroliziyle üretilir. Hammaddeler sodyum klorür (katı veya tuzlu su), su ve elektrik gücüdür. Proses sürekli ve özel tasarlanmış hücrelerde gerçekleşir. Çevresel açıdan oldukça kapalı bir süreçtir. Hidrojen elektrolizinin yan ürünüdür ve diğer proseslerde yakıt veya hammadde olarak kullanılabilir.

Sodyum klorat ve hidrojen aşağıdaki denkleme göre oluşur:



Tipik bir proses aşağıda Şekil 7.39'daki akış şemasında verilmektedir:



Şekil 7.39: Sodyum klorat üretimi- akış şeması [66, CEFIC-Sodyum Klorat, 2004]

Proses, Bölüm 7.13.2.1- 7.13.2.6'da açıklanan aşağıdaki adımlardan oluşmaktadır.

7.13.2.1 Tuzlu su üretimi

Doymuş sodyum klorür suyu, katı sodyum klorürün bir doyma tankında sıcak su içinde çözdürülmesiyle hazırlanır. Proses suyu veya yumuşatılmış su kullanılır. Sodyum klorürün kalitesi elde edildiği kaynağa ve kullanılabilirliğine bağlıdır: vakum tuzu, kaya tuzu veya deniz tuzu kullanılır. Bazı tesislerde saflaştırılmış sodyum klorür suyu doğrudan hammadde olarak alınabilir.

Potasyum klorat üretimi için sodyum klorür tuzunun bir bölümünün potasyum klorür ile yer değiştirdiğine dikkat edilmelidir- bkz. Bölüm 7.13.1.1.

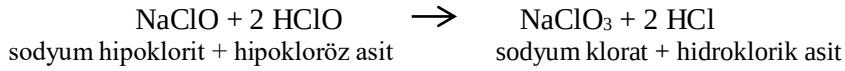
7.13.2.2 Tuzlu su arıtma

Elektrolitik proses için yüksek saflıkta tuzlu suya ihtiyaç vardır. Kalsiyum, magnezyum ve sülfat gibi tuz safsızlıkları kimyasallarla çöktürülür (sodyum hidroksit, sodyum karbonat ve kalsiyum klorür) ve filtrelenerek tuzda çözünmeyen maddelerle birlikte uzaklaştırılır. Bunun sonucunda katı atık oluşur (bkz. Bölüm 2.2.1.2.1). Bazı tesislerde tuzlu buharlaştırma işlemi de uygulanır. Tuzlu su iyon değişimiyle ikinci kez saflaştırılabilir.

Potasyum klorat üretimi için potasyum klorürü saflaştırma işlemi sodyum klorür ile aynı yöntemler kullanılarak gerçekleştirilir.

7.13.2.3 Elektroliz

Sodyum klorat oluşumunu kolaylaştıracak uygun koşulları sağlamak ve elektroliz sırasında yan reaksiyonları önlemek için saflaştırılan tuzlu suya hidroklorik asit ve sodyum dikromat eklenir. Ardından tuzlu su bir dizi elektroliz hücresine ve reaksiyon tankına gönderilir. Genel olarak elektroliz 60-80 °C arasında kontrollü bir sıcaklık aralığında ve 6,0-6,5 pH aralığında gerçekleştirilir. Elektrolitik hücrelerinde soy metalle kaplı titanyumdan yapılmış anotlar ve ağırlıklı olarak çelikten yapılmış katotlar bulunur. Hidrojen gazı oluşumu katotta gerçekleşir, anotta ise klor oluşur. Hidrojen gazı sıvı fazdan ve klordan ayrılır, pH koşullarından dolayı hipokloröz asit ve hipoklorit iyonlarını oluşturan çözelti içinde kalır. Likör (hücrelerden gelen çözelti) hücreler ve reaksiyon tankları arasında sürekli devridaim edilir. Hücrelerde ve reaksiyon tanklarında sodyum klorat aşağıdaki genel denkleme göre oluşur:



Elektroliz hücrelerinden gelen hidrojen klor ve oksijen gibi safsızlıklar içerir. Güvenlik gereği oksijen içeriği kontrol edilmelidir. Kullanılmadan veya atmosfere salınmadan önce hidrojendeki klor uzaklaştırılmalıdır. Bu işlem sodyum hidroksit veya indirgeyici maddelerle birlikte yıkayıcılarda gerçekleştirilir. Özel kullanımlar için katalitik reaktör kullanarak oksijeni uzaklaştırmak gerekebilir. Hücrelerde üretilen ısı enerjisi devridaim likör soğutularak uzaklaştırılır. Elektrolizden gelen likörler, hipokloritin klorata dönüşümünü tamamlamak için tanklarda saklanır. pH kontrolü için sodyum hidroksit çözeltisi eklenir. Bu aşamadan sonra likörde az miktarda sodyum hipoklorit kalır. Sonraki adımlardan önce korozyon problemlerini önlemek için hipoklorit, indirgeyici madde eklenerek klorüre indirgenebilir.

7.13.2.4 Kristalizasyon

Sodyum klorat, ısı ve vakum kullanılan bir kristalizasyon ünitesinde derişik hale getirilerek veya vakumla buharlaştırarak yapılan derişik hale getirme ara adımından sonra soğutma sistemleriyle likörlerin sıcaklığı düşürülerek likörlerden geri kazanılır. Sodyum klorat kristalleri filtreleme veya santrifüj yoluyla ayrılıp yıkanır. Sodyum klorür, sodyum klorat ve sodyum dikromat içeren yıkama sıvısı ve ana sıvı ana döngüye geri kazandırılır. Barometrik kondansatörlerden boşaltılan suda kristalleştirme ünitesinden gelen aerosoller ve kondensat bulunur. Bu emisyonu en aza indirmek için buğu çözücü ve başka sistemler kullanılır.

7.13.2.5 Kurutma

Sodyum klorat kristalleri kurutucuda sıcak havayla kurutulur. Akışkan yataklı kurutucular yaklaşık 150 °C hava sıcaklığında yaygın olarak kullanılır. Kurutma prosesi sonunda sodyum klorat parçacıkları emisyonu oluşur. Bu emisyon, filtreler, yıkayıcılar ve başka temizleme sistemleriyle azaltılır.

7.13.2.6 Depolama

Sodyum klorat, kristal halde dökme veya torba içinde veya gereksinimlere bağlı olarak sulu çözelti olarak depolanabilir ve teslim edilebilir.

7.13.3 Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri

Bu bölümde tüketim ve emisyon seviyeleri sodyum klorat üretim prosesi için verilmiştir.

7.13.3.1 Genel tüketim ve emisyon seviyeleri

Klorat prosesi için yüksek miktarda elektriğe ihtiyaç vardır ve elektrik enerjisi en önemli girdidir. Diğer girdiler tuz ve su (hammadde olarak), tuzlu sudaki safsızlıkları uzaklaştırmak için kimyasal çöktürücü maddeler ve diğer yardımcı kimyasallardır. Hidrojen gazı yan ürün olarak oluşur. Tüm klorat proseslerinde oluşan ortak kirletici çıktı, girdi olarak kullanılan tuz veya tuzlu sudaki safsızlıkları uzaklaştırırken oluşan (katı) atık malzemedir. Bu atık malzeme miktarı, giren tuzun saflığına bağlıdır.

Sodyum dikromat proseste gerekli bir katkı maddesi olarak kullanılır. Proses özelliklerinden dolayı sodyum dikromat, prostesten su, katı atık aracılığıyla ve ürün içinde çıkabilir. Sodyum dikromat, altı değerlikli Cr(VI) içerir, bunun bir bölümü üretim prosesi sırasında üç değerlikli Cr(III)'e dönüştürülür.

Tablo 7.79'da sodyum klorat üretim prosesinin ana girdileri ve çıktıları gösterilmektedir. Bu rakamlar farklı kaynaklardan alınmıştır ve Avrupa'daki sodyum klorat tesislerine aittir. Tablonun eksiksiz olduğu beyan edilmemektedir.

Girdiler, üretilen bir ton sodyum klorat başına	Aralık	Açıklama
Hammaddeler, enerji ve altyapı hizmetleri		
Tuz (NaCl)	550 – 580 kg	Teoride 549 kg (saf NaCl, kayıp yok)
Proses suyu	0,4 – 2,7 m ³	Demineralize su veya kondensat
Soğutma suyu	70 – 400 m ³	
Buhar	100 – 1000 kg	
Elektrik	5000 – 6000 kWh AC	Tipik kullanım, mevcut yoğunluğa bağlı
Yardımcı maddeler		
Sodyum dikromat	0,01 – 0,15 kg	
Emisyonlar, üretilen bir ton klorat başına		
Havaya		
Hidrojen	9 – 28 kg	%53-85'lik kullanım oranına bağlı olarak
Klor	0,05 – 1 g	
Klorat tozu	0,3 – 10 g	NaClO ₃ olarak
Suya		
Sodyum klorat	200 – 400 g	Tuz buharlaştırıcı kullanıldığında daha yüksek
Klorat	10 – 300 g	NaClO ₃ olarak
Sodyum dikromat	0,1 – 3 g	
Atıklar (su içeriğine bağlı miktar)		
Kromlu proses çamuru	0,1 – 1 kg	Cr(VI) ve Cr(III) içeriği değişir
Kromsuz proses çamuru	0,05 – 2 kg	

Tablo 7.79: Sodyum klorat üretim prosesindeki girdiler ve çıktıların özeti [66, CEFIC-Sodyum Klorat, 2004]

7.13.3.2 Girdi, hammadde ve enerji tüketimi

7.13.3.2.1 Sodyum klorat

Elektroliz için tuzlu su üretiminde vakumla kristalleştirilen kısmen saflaştırılmış tuz, kaya tuzu ve deniz tuzu gibi farklı türlerde tuzlar kullanılır. Tablo 7.79'da verilen tüketim rakamları tuzdaki safsızlıkların içeriğine göre değişir.

7.13.3.2.2 Su

Su proseste şu amaçlar için kullanılır:

- Soğutma- suyun kullanım durumuna bağlı olarak tek geçişli soğutma sistemi veya soğutma kulesi sistemi kullanılır
- İşleme - proses suyu filtrelemeyle ve iyon değişimi filtrelerinden geçirilerek saflaştırılır.

7.13.3.2.3 Enerji

Üretim prosesinde elektrik enerjisi ve ısı enerjisi (normalde buhar) kullanılır. Elektrik enerjisinin büyük bölümü ürünlerin entalpisine dönüştürülür. Geri kalanı ısıya dönüştürülerek soğutma suyuna ve binadaki havaya aktarılır. Isı, elektrolitten ısıcak su veya tuzlu su sistemine aktararak kısmen geri kazanılabilir ve ardından kristalleştirici ve tuz buharlaştırıcıda (varsa) kullanılabilir. Buhar ejektörleri için itici kuvvet olarak ve bir ölçüye kadar kristalleşme ve sodyum kloratın kurutulması için ısı kaynağı olarak harici üretilen ısıya (buhar) ihtiyaç vardır. Sodyum klorat tesisinde üretilen hidrojen, yakıt olarak veya kimyasal maddelerin sentezinde hammadde olarak kullanılabilir.

Elektroliz için gereken doğru akım (DC) elektrik gücü transformatörler ve redresörler kullanılarak elde edilir. Akım yoğunluğu arttıkça tesisin sermaye masrafları azalır, böylece birim hücre başına düşen üretim kapasitesi daha yüksek olur. Ancak, bunun da birtakım dezavantajları vardır. Yüksek akım yoğunluğu yüksek güç tüketimi anlamına gelir, ayrıca sermaye maliyeti ve güç tüketimi arasındaki uygun dengeyi belirlerken elektriğin birim maliyeti de bir faktör olmaktadır.

Tipik enerji kullanımı Tablo 7.80'da verilmektedir.

	Tipik rakamlar
Akım yoğunluğu (kA/m ²)	1,0 – 3,0
Hücre gerilimi (V)	2,6 – 3,6
Elektroliz için elektrik enerjisi kullanımı (bir ton sodyum klorat başına AC kWh)	4700 – 5200 (akım yoğunluğuna bağlı)
Diğer elektrikli ekipmanların (pompalar, kompresörler vs) elektrik enerjisi kullanımı (bir ton sodyum klorat başına AC kWh)	100 – 500
Toplam enerji kullanımı (bir ton sodyum klorat başına AC kWh)	5000 – 6000 (tipik kullanım, akım yoğunluğuna bağlıdır)

Tablo 7.80: Sodyum klorat elektrolizinde elektrik enerjisi kullanımı
[66, CEFIC-Sodyum Klorat, 2004]

7.13.3.2.4 Yardımcı maddeler

Yardımcı maddelerin tipik kullanımı Tablo 7.81'de açıklanmaktadır.

Madde	Kullanım	Üretilen bir ton NaClO ₃ başına tüketim
Sodyum karbonat Na ₂ CO ₃	Kalsiyum iyonlarının kalsiyum karbonat (CaCO ₃) olarak çöktürülmesi. Magnezyum ve demir de çöktürülür.	0,04 – 2
Kalsiyum klorür (CaCl ₂)	Tuzlu suda yüksek seviyelerde bulunması halinde sülfatın çöktürülmesi ve uzaklaştırılması (veya soğuk kristalleştirme proseslerinde kullanılan topaklanma önleyici madde olarak)	0 – 0,46
Baryum tuzları (BaCl ₂)	Tuzlu suda yüksek seviyede bulunması durumunda sülfatın çöktürülmesi	Bazen kalsiyum klorür yerine kullanılır
Filtre yardımcısı	Aritılan tuzlu suyun filtrelenmesine yardımcı olmak için	Bazen kullanılır
Sodyum dikromat (Na ₂ Cr ₂ O ₇)	pH'ı korumak için tamponlayıcı işlevi görerek ve çeliğin aşınmasını azaltarak istenmeyen reaksiyonları en aza indirmek için elektrolite eklenir	0,01 – 0,15
Sodyum hidroksit (NaOH)	Magnezyum ve ağır metallerin uzaklaştırılması (tuzu taşımak için topaklanma önleyici madde kullanılıyorsa ağırlıklı olarak demir). Tuzlu su devresinde pH kontrolü için kullanılır. Asit yıkama nötralizasyonu. İyon değişimi reçinesinin yenilenmesi.	15 – 30
Hidroklorik asit (HCl)	Hücrelerin pH'ını ayarlamak için kullanılır. İyon değişimi reçinesinin yenilenmesi. Hücre asidini yıkama.	15 – 30
Hidrojen peroksit H ₂ O ₂ (veya amonyak hidroksit NH ₄ OH veya sodyum sülfat Na ₂ SO ₃ veya üre CO(NH ₂) ₂)	Kristalizasyon öncesinde sıvı likördeki hipokloriti azaltmak için.	1 – 3 (*)
Azot gazı N ₂	Tesisin boşaltılması için (güvenlik)	0,4 – 6
(*) Alternatif olarak, kristalizasyon ünitesinde kullanılan soğutma sistemi için ve hipokloriti azaltmak için bir ton NaClO ₃ başına 3,25 kg NH ₄ OH tüketilmesi.		

Tablo 7.81: Sodyum klorat tesislerinde yardımcı kimyasalların tüketilmesi ve kullanımı [66, CEFIC-Sodyum Klorat, 2004]

7.13.3.3 Ürünler ve yan ürünler

Ürünler, kullanılan teknolojiden bağımsız olarak sabit bir oranda elde edilir: üretilen 1000 kg sodyum klorat için 60 kg hidrojen üretilir [66, CEFIC-Sodyum Klorat, 2004].

7.13.3.4 Sodyum klorat prosesinden salınan emisyonlar

7.13.3.4.1 Havaya salınan emisyonlar

Hidrojen

Atmosfere salınan hidrojen miktarı hidrojenin yakıt veya hammadde olarak kullanılabilmesine bağlıdır. Hidrojenin bir kısmı tesisinin işletmeye alınma ve kapatma işlemleri sırasında her zaman dışarı verilir.

Klor

Üretilen hidrojen klor içerir. Klorun fazlası bazen indirgeyici madde kullanılarak alkali yıkayıcılarda geri kazanılır. Elektrolit tanklarından ve hidroklorik asit tanklarından çıkan klor içeren gazla yıkayıcı aracılığıyla havalandırılarak fazla klor geri kazanılır.

Toz

Sodyum klorat kurutma ve taşıma ekipmanı, tozları uzaklaştırmak için bir yıkayıcıya veya filtreye bağlanır.

7.13.3.4.2 Suya salınan emisyonlar**Soğutma suyu**

Kirlenmemiş soğutma suyu miktarı uygulanan sıcaklık artışına (normalde 10-40 °C) bağlıdır.

Proses atık suyu

Proses kondensatının ve klorat, klor ve dikromat içeren diğer proses atık sularının büyük bölümü geri kazanılır ve tuzlu su devresine geri gönderilir.

7.13.3.4.3 Katı atıklar

Katı atıklar, sodyum klorat üretim prosesinin çeşitli noktalarında oluşabilir. Atıklar, kaynağa ve prosesle kullanılan sodyum dikromattan türetilen kromun bulunup bulunmamasına bağlı olarak çeşitli kategorilere ayrılabilir.

Krom içermeyen proses çamurları

Tuzlu su hazırlama ve depolama bölümünde tuzdaki katı safsızlıklar çözündürme tanklarının dibinde birikir ve periyodik olarak uzaklaştırılır. Tuzlu su arıtma işleminde tuz safsızlıkları sodyum karbonat ve bazen kalsiyum klorür (baryum klorür) ve filtre yardımcısı kullanılarak çöktürülür. Çöktürülen madde tuzlu sudan filtrelendirir. Katı çamur ağırlıklı olarak kalsiyum karbonat, magnezyum hidroksit ve kalsiyum sülfat (baryum sülfat) içerir. Tuzlu su filtreleme çamurunun kalitesi giren tuzun saflığına bağlıdır.

Krom içeren proses çamurları (tehlikeli atık)

Bölüm 3.4.3.1'de açıklanan atık madde krom içerir, bu durumda kromat içeren proses suyu tuzun çözündürülmesinde kullanılır. Katı maddeler çamur olarak elektrolitik hücrelerinin ve proses tanklarının tabanında birikir. Planlı bakım sırasında çamur hücrelerden uzaklaştırılır. Elektrolitik hücreleri hidroklorik asit kullanılarak periyodik olarak yıkanır. Atık asit filtrelendirir ve demir ve krom içeren çamur filtrelenerek uzaklaştırılır. Ana likör bazen kristalizasyon aşamasından önce filtrelendirir. Bunun sonucunda krom içeren çamur oluşur.

Krom içeren diğer atık maddeler (tehlikeli atık)

Prosesin çeşitli aşamalarında ana likör filtrelendirirken tek kullanımlık filtre kartuşları ve köpük filtreler. Sodyum dikromat için boş kâğıt torbalar.

Krom içermeyen diğer atık maddeler

Dikromat içermeyen tuzlu suyun arıtılmasında kullanılan tek kullanımlık filtre kartuşları ve köpük filtreler. Çeşitli paketleme malzemeleri.

7.13.4 Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler

Giriş: Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler – bkz. Bölüm 7.1.4

Sodyum klorat üretimi için Mevcut En İyi Teknikleri belirlerken göz önünde bulundurulması gereken çeşitli hususlar vardır. Düşük enerji tüketimi, yüksek hidrojen kullanımı, yüksek ısı kullanımı (değerlendirme), kapalı döngü sistem, havaya, yüzey sularına ve yeraltı sularına salınan emisyonların düşük olması ve tehlikeli atık oluşumunun azaltılmasına odaklanılacaktır [66, CEFIC-Sodyum Klorat, 2004].

7.13.4.1 Düşük enerji tüketimi

Tanım

Geçmiş dönemler göz önünde bulundurulduğunda enerji tüketimi 100 yıldan biraz uzun içinde enerji tüketimi üçte bir oranına düşürülmüştür. İlk sodyum klorat tesisi 1986 yılında faaliyete başlamıştır ve enerji tüketimi bir ton kristal ürün başına 15000 kWh idi.

Günümüzdeki teknoloji sayesinde elektrik enerjisi tüketimi bir ton kristal ürün başına 5000-6000 kWh'dir. Üretim tesisinde klorat hücreleri, ortalama akım verimi %95, gerilim aralığı 2,75 - 3,6 V arasında olan hücrede çalıştırılmaktadır. Enerji tüketimi gerilimle doğru orantılıdır.

Aktif anot tipi DSA kullanılır. Anot malzemesi olarak grafit yerine DSA kullanıldığında anodik aşırı gerilim önemli ölçüde azalmıştır. İşlem sırasında aşırı gerilim seviyesini düşük tutmak için safsızlıkların kontrol altına alınması önemlidir. Safsızlıklar hem anot hem katot yüzeyini kaplayabilir veya anodu devre dışı bırakabilir. Bu nedenle, oluşan katı atık miktarı artsa bile tuzlu suyun etkili bir şekilde arıtılması önemlidir. Enerji tüketimi akım verimiyle ters orantılıdır. Akım verimini düşürmenin en önemli nedeni, normalde hidrojenle %2-2,5 oksijen bulunmasıyla sonuçlanacak olan oksijen üretimidir. Proses parametrelerini kontrol ve optimize ederek oksijen üretimi en aza indirilebilir.

Akım verimini düşürmenin bir diğer nedeni, katotta ClO^- ve ClO^- 'nin indirgenmesidir. Bu reaksiyonlar, elektrolite sodyum dikromat eklenerek baskılanır. Elektrolitteki $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ konsantrasyonu genellikle 3- 5 g/l aralığındadır. Sodyum dikromat çevresel nedenlerden dolayı istenmediği için sodyum dikromat eklentisi yerine alternatif bir çözüm oldukça yüksek ilgi görmektedir ancak kapsamlı araştırmalara rağmen henüz bir alternatif bulunamamıştır. Bunun yerine prosten çıkan çıktı en aza indirilmeye ve kapalı döngü sistem üzerinde çalışılarak çevreye salınan krom (VI) çıktısı en aza indirilmeye çalışılmıştır.

Elde edilen çevresel faydalar

Aktif anot tipi DSA kullanılan modern teknoloji sayesinde mümkün hale gelen düşük elektrik enerjisi tüketimi sayesinde sodyum klorat tesisi dışında elektrik üretimi için gereken fosil yakıt miktarı önemli ölçüde azalmakta ve böylece atmosfere salınan yakma ürünleri (CO_2 , NO_x , SO_x) emisyonu da azalmaktadır.

Çapraz ortam etkileri

Etkili tuzlu su arıtma, elektrik enerjisinin verimli kullanılmasında oldukça önemlidir, ancak bu işlem sonunda katı atık miktarı artar. Bu tekniğin uygulanmasının sebep olduğu başka bir dezavantaj bildirilmemiştir.

İşletim verileri

Bölüm 7.13.3'teki verilere ve özellikle Tablo 7.79 ve Tablo 7.80'de yer alan elektrik enerjisi tüketimiyle ilgili verilere bakın. Ayrıca, elektroliz bölümünde yüksek sıcaklıkta çalışabilen titanyum ve fluoroplastik gibi korozyona dayanıklı maddeler kullanılması da güç tüketiminin azalmasını sağlar.

Uygulanabilirlik

Bu teknik, sodyum klorat (hem sodyum klorat çözeltisi hem sodyum klorat kristali formunda) üreten tesislerde değişen düzeylerde uygulanabilir.

Ekonomi

Bilgi gönderilmedi.

Uygulama için itici güç

Prosesin enerji verimliliğinde artış, NaClO_3 üretim maliyetinde azalma.

Örnek tesisler

Bilgi gönderilmedi.

Referans literatür

[66, CEFIC-Sodyum Klorat, 2004], [111, B.V. Tilak ve C-P Chen, 1999].

Ayrıca Klor-Alkali Üretim Endüstrisi ile ilgili MET-Ref'e bakın.

7.13.4.2 Yüksek hidrojen kullanımı

Tanım

Hidrojen, proseste sodyum klorat ile birlikte üretilir (bkz. Bölüm 7.13.2.3). Genel enerji verimi açısından hidrojen yüksek derecede kullanılması önemlidir. Bu, bölgesel koşullara ve kimya sektöründe hammadde veya enerji kaynağı olarak değerlendirilebilen hidrojen için kullanım olanağı bulunmasına bağlıdır.

Elde edilen çevresel faydalar

Hidrojenin yüksek derecede kullanılması prosesin genel enerji veriminde artış sağlayarak NaClO_3 üretiminin çevre üzerindeki etkisini azaltır. Özellikle, hidrojeni sodyum klorat tesisi dışında kullanılabilmesi, kimyasal sentezlerde kullanılan eşdeğer miktarda enerji veya hidrojen üretimi için gereken fosil yakıt miktarını önemli ölçüde azaltmaktadır. Bu da atmosfere salınan yakma ürünü (CO_2 , NO_x , SO_x) emisyonlarının azaltılmasına katkıda bulunur.

Çapraz ortam etkileri

Tesisi işletmeye alma ve kapatma işlemleri sırasında hidrojenin bir kısmı dışarı salınır ve hidrojen aşırı derecede yanıcı ve patlayıcı bir gazdır (hava içeren karışımlarda çok geniş bir patlama sınırı aralığına sahiptir). Hidrojen klor türleri ve oksijen ile kirlenir ve bu nedenle kullanılmadan önce arıtılması gerekir.

İşletim verileri

Bölüm 7.13.3'teki verilere ve Şekil 7.39'a bakın. Tüm hidrojen kullanımlarında ve ayrıca atmosfere salımlarda yıkama, klor türlerinin gazdan etkili bir şekilde uzaklaştırılmasında oldukça önemlidir. Diğer kullanımlarda oksijeni katalitik reaktörde uzaklaştırmak gerekebilir.

Uygulanabilirlik

Bu teknik, sodyum klorat üreten tesislerde ve özellikle yakındaki diğer kullanıcılara hidrojen temin eden NaClO_3 tesislerinde değişen düzeylerde uygulanabilir.

Ekonomi

Özellikle gaz haldeki hidrojeni antma maliyetleriyle ilgili ayrıntılı veri gönderilmemiştir.

Uygulama için itici güç

Sodyum klorat tesisinde üretilen hidrojen yan ürününün satışı aracılığıyla elde edilen diğer faydalar arasında üretim prosesinde yüksek verim ve NaClO_3 üretim maliyetinde azalma.

Örnek tesisler

NaClO_3 tesisiyle (özellikle diğer kullanıcılara hidrojen gönderen tesis) ilgili herhangi bir bilgi gönderilmemiştir.

Referans literatür

[66, CEFIC-Sodyum Klorat, 2004].

Ayrıca Klor-Alkali Üretim Endüstrisi ile ilgili MET-Ref'e bakın.

7.13.4.3 Yüksek ikincil ısı kullanımı

Tanım

Proseste üretilen ısı, enerji tüketiminin yaklaşık %50'sine karşılık gelir. Verimli bir sodyum klorat prosesi için ikincil enerjinin yüksek verimle geri kazanılması önemlidir. Isı, sıcak su veya tuzlu su sistemine aktarılır ve ısı proses içinde kristalizasyon ve tuz buharlaştırma işlemleri için ya da harici olarak kullanılabilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Yüksek ikincil ısı kullanımı, prosesin genel verimini arttırarak çevre üzerindeki etkinin azaltılmasına doğrudan ve dolaylı olarak katkıda bulunur.

Çapraz ortam etkileri

Bu tekniğin uygulanmasının sebep olduğu herhangi bir dezavantaj bildirilmemiştir.

İşletim verileri

Yukarıdaki paragrafta 'tanım' kısmında yer alanlar dışında ayrıntılı veri gönderilmedi.

Uygulanabilirlik

Bu teknik, sodyum klorat (hem sodyum klorat çözeltisi hem sodyum klorat kristali formunda) üreten tesislerde değişen düzeylerde uygulanabilir.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç

Üretim prosesinin genel enerji verimliliğinde artış, NaClO_3 üretim maliyetinde azalma.

Örnek tesisler

Bilgi gönderilmedi.

Referans literatür

[66, CEFIC-Sodyum Klorat, 2004].

Ayrıca Klor-Alkali Üretim Endüstrisi (CAK) ile ilgili MET-Ref'e bakın.

7.13.4.4 Yüksek geri dönüşüm oranı

Tanım

Çevreye salınan klorat ve krom (VI) miktarını en aza indirmek için kapalı döngü sistemler üzerinde çalışılmaya ağırlık verilmiştir. Elektrolit yüklemeleri yerine sodyum klorat kristalizasyonu kullanılarak devridaim oranı geçmiş yıllara kıyasla önemli ölçüde artırılmıştır. Mevcut durumda yüksek bir devridaim oranına ulaşmak mümkündür.

Kapalı döngü proses sisteminde devridaim oranı ölçütü olduğundan dikromat tüketimini izlemek önemlidir. Sodyum dikromat proseste gerekli bir katkı maddesi olarak kullanılır. Proses özelliklerinden dolayı sodyum dikromat, prostesten su, katı atık aracılığıyla ve ürün içinde çıkabilir. Sodyum dikromat, altı değerlikli Cr(VI) içerir, bunun bir bölümü üretim prosesi sırasında üç değerlikli Cr(III) 'e dönüştürülür. Devridaim oranı yüksek bir sistemde, hem sisteme giren safsızlıkların az olmasını hem de sistemden kontrollü bir şekilde çıkmasını sağlayarak elektrolitteki safsızlık konsantrasyonlarındaki artışı da kontrol etmek önemlidir.

Buna bir örnek, prosesteki katı maddeleri uzaklaştırmak için elektrolitin filtrelenmesidir. Ürünle birlikte çıkan krom miktarını düşük tutmak için sodyum klorat kristallerinin etkili bir şekilde susuzlaştırılması ve yıkanması önemlidir. Kapalı döngü sistemde hedef, klorat ve krom (VI) içeren sıvıları sodyum klorat prosesine geri kazandırmaktır. Ayrıca kostik yıkama sıvılarını geri kazanmak da önemlidir.

Elde edilen çevresel faydalar

Çevreye salınan klorat ve krom (VI) miktarını en aza indirmek,

Çapraz ortam etkileri

Ayrıntılı bilgi gönderilmedi.

İşletim verileri

Bölüm 7.13.3 ve yukarıdaki 'Tanım' paragrafında yer alan bilgilere bakın.

Uygulanabilirlik

Bu teknik, sodyum klorat (hem sodyum klorat çözeltisi hem sodyum klorat kristali formunda) üreten tesislerde uygulanabilir.

Ekonomi

Özellikle yüksek oranda elektrolit devridaimi ile elde edilen maliyet faydalarıyla ilgili ayrıntılı veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç

Üretim prosesinde yüksek genel malzeme ve enerji verimi, NaClO_3 üretim maliyetinde azalma ve çevrenin korunması.

Örnek tesisler

Bilgi gönderilmedi.

Referans literatür

[66, CEFIC-Sodyum Klorat, 2004].

Ayrıca Klor-Alkali Üretim Endüstrisi (CAK) ile ilgili MET-Ref'e bakın.

7.13.4.5 Havaya, yüzey sularına ve yeraltı sularına salınan emisyonların azaltılması

7.13.4.5.1 Havaya salınan emisyonların azaltılması

Tanım

Bölüm 7.13.4.2'de belirtildiği gibi havaya salınan hidrojen emisyonlarını düşük tutmak için yüksek hidrojen kullanımı seviyesini korumak önemlidir. Bu, bölgesel koşullara ve hidrojenin kullanılabileceği alanlar bulabilmeye bağlıdır. Havalandırılmalı tanklardan çıkan hidrojen ve gazlar klor türleri içerir. Klor türlerinin emisyonu, kostik yıkayıcılar kullanılarak ve mümkün olduğunda indirgeyici maddeler kullanılarak düşük tutulur.

Sodyum klorat tozu, kristal ürünün kurucu, taşıma ekipmanı ve silolardan vb. taşınması nedeniyle oluşur. Atmosfere salınırsa bitki örtüsünü olumsuz etkileyeceği için havadaki sodyum klorat tozunun etkili bir şekilde toplanması ve uzaklaştırılması önemlidir. Sodyum klorat tozu, yıkayıcılar ve filtreler kullanılarak havadan uzaklaştırılır.

Elde edilen çevresel faydalar

Özellikle klorat kristalinin taşınması sırasında oluşan tozu etkili bir şekilde uzaklaştırarak ve klor içeren gazları etkili bir şekilde yıkayarak NaClO_3 üretiminden kaynaklanan hidrojen, klor ve toz emisyonlarının azaltılması.

Çapraz ortam

etkileri Veri
gönderilmedi.

İşletim verileri

Bölüm 7.13.3 ve yukarıdaki 'Tanım' paragrafında yer alan bilgilere bakın.

Uygulanabilirlik

Bu teknik, sodyum klorat (hem sodyum klorat çözeltisi hem sodyum klorat kristali formunda) üreten tesislerde uygulanabilir.

Ekonomi

Özellikle kostik soda çözeltisiyle klor yıkama sonucu elde edilen maliyet faydalarıyla ilgili ayrıntılı veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç Çevrenin korunması.

Örnek tesisler

Bilgi gönderilmedi.

Referans literatür

[66, CEFIC-Sodyum Klorat, 2004].

Ayrıca Klor-Alkali Üretim Endüstrisi (CAK) ile ilgili MET-Ref ve Kimya Sektöründe Ortak Atık Su ve Atık gaz Arıtma/Yönetim Sistemleri (CWW) ile ilgili MET-Ref'e bakın.

7.13.4.5.2 Yüzey sularına ve yeraltı sularına salınan emisyonların azaltılmasıTanım

Klorat kristalleştirici vakum sisteminden çıkan kondensat suya salınan emisyon kaynağı olabilir. Bu sorun, dolaylı kondenserler ve kondensatın prosese geri döndürülmesiyle çözülür. Suya salınan emisyonların bir diğer kaynağı proses soğutucularından sızıntıdır. Yüksek devridaim seviyesine ve sızıntıların yerini bulmak için etkili bir kontrol programına sahip sıcak su devridaim sistemi kullanılarak emisyonlar önlenabilir.

Suya salınan klorat ve krom (VI) emisyonlarını düşük tutmak için klorat ve krom (VI) içeren sıvıların toplanarak sodyum klorat prosesine geri gönderildiği sistemler kullanmak şarttır. Sızdırmaz zeminler ve açılma sistemleri, sıvıların geri dönüşümü ve aynı zamanda yeraltı suyunun kirlenmesini önlemek açısından önemlidir.

Elde edilen çevresel faydalar

Suya salınan sodyum klorat ve krom (VI) emisyonlarının azaltılması.

Çapraz ortam

etkileri Veri gönderilmedi.

İşletim verileri

Proses kondensatının ve klorat, klor ve dikromat içeren diğer proses atık sularının büyük bölümü geri kazanılır ve tuzlu su devresine geri gönderilir. Bölüm 7.13.3 ve yukarıdaki 'Tanım' paragrafında yer alan bilgilere bakın.

Uygulanabilirlik

Bu teknik, sodyum klorat (hem sodyum klorat çözeltisi hem sodyum klorat kristali formunda) üreten tesislerde uygulanabilir.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç Çevrenin korunması.

Örnek tesisler

Bilgi gönderilmedi.

Referans literatür

[66, CEFIC-Sodyum Klorat, 2004].

Ayrıca Klor-Alkali Üretim Endüstrisi (CAK) ile ilgili MET-Ref ve Kimya Sektöründe Ortak Atık Su ve Atık gaz Arıtma/Yönetim Sistemleri (CWW) ile ilgili MET-Ref'e bakın.

7.13.4.6 Tehlikeli atık miktarının azaltılmasıTanım

Tüm klorat proseslerinde oluşan ortak kirletici çıktı, girdi olarak kullanılan tuz veya tuzlu sudaki safsızlıkları uzaklaştırırken oluşan (katı) atık malzemedir. Bu atık malzeme miktarı, giren tuzun saflığına bağlıdır. İyi çalışan tuzlu su arıtma sistemi aracılığıyla giren safsızlıkları azaltmak önemlidir. Tehlikeli atık miktarını azaltmak için dikromat içeren sıvılarla karıştırmadan önce tuzlu sudaki safsızlıkları azaltmak faydalı olmaktadır. Atık miktarı tuz kalitesine bağlıdır. Vakum tuzu çok az miktarda katı madde oluşturur, bu katı maddeler ağırlıklı olarak kalsiyum ve magnezyum ve bazı durumlarda sülfat gibi çöktürülmüş safsızlıklardan oluşur. Kaya tuzu ve deniz tuzu daha fazla atık oluşturur.

Ancak, safsızlıkların girişini önlemeye ek olarak krom (III) oluşumundan ve korozyondan kaynaklı katı maddeleri uzaklaştırmak gerekir. Ayrıca, prosesin çeşitli aşamalarında ana likör filtrelenirken kullanılan filtre kartuşları ve köpük filtreler ve sodyum dikromat için kullanılan boş kâğıt torbalar tehlikeli atık olarak muamele görmelidir. Tehlikeli atıkların yerel kurallar ve olanaklara göre sorumlu bir şekilde bertaraf edilmesi önemlidir. Bu bağlamda atıklar bertaraf öncesinde artırılabilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Atık (krom içermeyen proses çamurları), tehlikeli atık (krom içeren proses çamurları) ve kromla kirlenmiş diğer maddelerin bertarafının en aza indirilmesi.

Çapraz ortam etkileri

Ayrıntılı veri gönderilmedi.

İşletim verileri

Bölüm 7.13.3 ve yukarıdaki 'Tanım' paragrafında yer alan bilgilere bakın.

Uygulanabilirlik

Bu teknik, sodyum klorat (hem sodyum klorat çözeltisi hem sodyum klorat kristali formunda) üreten tesislerde uygulanabilir.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç Çevrenin korunması.

Örnek tesisler

Bilgi gönderilmedi.

Referans literatür

[66, CEFIC-Sodyum Klorat, 2004].

Ayrıca Klor-Alkali Üretim Endüstrisi (CAK) ile ilgili MET-Ref ve Kimya Sektöründe Ortak Atık Su ve Atık gaz Arıtma/Yönetim Sistemleri (CWW) ile ilgili MET-Ref'e bakın.

7.13.5 Sodyum klorat üretimi için Mevcut En İyi Teknikler

Mevcut En İyi Teknikleri (MET) Bölümü ve içeriğinin anlaşılması için genel bilgiler Bölüm 7.1.5.'te yer almaktadır.

AB'de sodyum klorat, doğru akım kullanılarak sodyum klorür sulu çözeltisinin elektroliziyle üretilir. Sürekli proses yüksek miktarda enerji gerektirir ancak ikincil ısıyı değerlendirmenin bazı yolları vardır. Yan ürün olarak çıkan hidrojen diğer proseslerde yakıt veya hammadde olarak kullanılabilir.

Sodyum klorat tesislerinin işletilmesi sırasında söz konusu olan çevresel, sağlık ve güvenlik risklerini azaltmak için uygulana özel yöntem sistemlerinden ayrı olarak aşağıdaki önlemler sodyum klorat üretimi için Mevcut En İyi Tekniktir.

Sodyum klorat üretimi için MET şu şekildedir:

1. En son teknoloji anotların kullanılması, tuzlu saflaştırma prosesinin kontrol edilmesi ve proseste yüksek bir genel enerji verimini sürdürecektir şekilde diğer kilit proses parametrelerin optimize edilmesi (bir ton kristal NaClO_3 ürünü için 5-6 MWh arasında elektrik enerjisi tüketimi sağlayarak) (bkz. Bölüm 7.13.2, 7.13.3.2.3 ve 7.13.4.1).
2. Prosesin daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesine imkân vererek NaClO_3 üretimi için daha az güç tüketilmesini sağlamak için elektroliz bölümünde korozyona dayanıklı malzemeler (ör. titanyum ve fluoroplastik) kullanılması (bkz. Bölüm 7.13.4.1).
3. Hidrojen yan ürününün, tercihen %53-85'lik genel işletme kullanım oranının daha yüksek bir seviyesine kadar artırılması ve kullanılması (bkz. Bölüm 7.13.3.1, 7.13.3.3, 7.13.3.4.1 ve 7.13.4.2).
4. Isıyı sıcak su veya tuzlu su sistemine aktararak ve proses içinde sodyum klorat kristalizasyon ve buharlaştırma adımlarında veya proses dışında başka faaliyetlerde kullanarak mevcut ikincil enerjinin verimli bir şekilde kullanılması (bkz. Bölüm 7.13.4.3).
5. Klor içeren gazlar (havalandırılmalı elektrolit ve hidroklorik asit tanklarından çıkan yan ürün olarak üretilen hidrojen ve çıkış gazı) için etkili verimli alkali yıkama işlemi uygulayarak havaya salınan klor emisyonlarının üretilen bir ton NaClO_3 başına 0,05-1 g Cl_2 seviyesine düşürülmesi- bkz. Bölüm 7.13.3.1 ve 7.13.4.5.1.
6. Sodyum klorat kristalini kurutma ve taşıma adımlarından kaynaklı klorat tozu emisyonlarının, toz azaltma tekniklerini birleştirerek (filtreler, yıkayıcılar) üretilen bir ton sodyum klorat başına 0,3-10 g NaClO_3 seviyesine düşürülmesi- bkz. Bölüm 7.13.4.5.1.
7. Sucul ortama salınan klorat ve altı değerlikli krom (VI) miktarını en aza indirmek için kapalı döngü sistem kullanarak proses içinde kloratın ve kromat içeren likörlerin geri dönüşüm oranının yüksek tutulması. Sodyum klorat kristallerinin etkili bir şekilde susuzlaştırılması ve yıkanması ürünle birlikte çıkan krom miktarının düşük tutulmasını sağlar (bkz. Bölüm 7.13.4.4).
8. Kondensatların prosese geri dönüşümüne sağlayan dolaylı kondenserler ve ayrıca yeraltı suyunun kirlenmesini engellemek için sızdırmaz zeminler ve açılma sistemleri kullanarak yüzey sularına salınan klorat ve kromat emisyonlarının azaltılması (bkz. Bölüm 7.13.4.5.2).
9. Tehlikeli atık (krom içeren proses çamurları ve krom bulaşmış diğer maddeler) bertarafının en aza indirilmesi ve yerel olarak gerekiyorsa toprağa boşaltılmadan önce tehlikeli atıkların işleminden geçirilmesi (bkz. Bölüm 7.13.4.6).

7.14 Sodyum perborat

7.14.1 Genel bilgiler

7.14.1.1 Giriş

Sodyum perborat (daha doğrusu sodyum peroksoborat) heksahidrat, tetrahidrat ve anhidrit formlarında bulunur, bunların en önemlisi heksahidrat olup piyasada sodyum perborat tetrahidrat $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7(\text{OH})_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ olarak bilinir [48, W. Buchner ve ark., 1989].

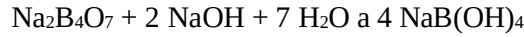
Sodyum perborat 1907 yılında Almanya'da çamaşır tozu olarak kullanıldığında endüstriyel açıdan önem kazanmış ve o zamana kadar yaygın olarak kullanılan çok zahmetli güneşte ağartma işleminden vazgeçilmiştir [13, EIPPCB, 2000]. Sodyum perborat katı deterjan tozlarında kullanılan en önemli ağartıcı maddedir. Genellikle tetrahidrat formda bulunan katı bir tuzdur, ancak monohidrat formu da kullanılabilir [6, CEFIC, 2002].

Anhidrit sodyum perborat (oksoborat) ağartıcı bir madde değildir ancak suyla temas ettiğinde gaz haldeki oksijeni hemen serbest bırakma kabiliyeti sayesinde tablet şeklinde bir dağılan madde olarak kullanılmaya uygundur.

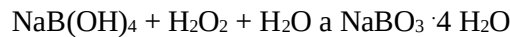
1992'de sodyum perborat üretim kapasitesi yılda 900000 ton'du (tetrahidrat). Dünyadaki perboratın %80'inden fazlası Avrupa'da tüketildiğinden üreticilerin çoğu da Avrupa'dadır [13, EIPPCB, 2000].

Hidrojen peroksit endüstriyel ölçekte mevcut olduğundan beri ürün ağırlıklı olarak sürekli kristalizasyon prosesiyle elde edilmektedir.

Bor cevheri (günümüzde tinkal ve boraks) 60- 90 °C sıcaklıklarda sodyum hidroksitle reaksiyona girerek çözülür, bunun sonucunda sodyum metaborat (NaBO_2) çözeltisi oluşur. [6, CEFIC, 2002], [13, EIPPCB, 2000]. Bu adım sırasında ağır metal hidroksitleri çöktürülür:



Metaborat çözeltisi, temizlendikten sonra (ör. santrifüjle) hidrojen peroksit sulu çözeltisiyle temas ettirilir, bu da sodyum perborat tetrahidrat kristallerinin ($\text{NaBO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) çökmesine neden olur:



Kristaller ana likörden ayrılır, orta derece sıcaklıkta havayla kurutulur ve gönderilir. Perborat tetrahidrat kristalleri daha yüksek yüksek sıcaklıkta çalışan hava kurutucuya da gönderilebilir, burada tetrahidrat susuzlaştırılarak ticari bir ürün olan perborat monohidrata ($\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) dönüşür. Katı/sıvı ayırımından sonra ana likör genellikle metaborat hazırlama tankına geri gönderilir.

Havaya salınan toz emisyonları genellikle kurutma işleminden ve daha az ölçüde de katıların taşınmasından kaynaklanır. Suya salınan emisyonlar, perboratın kristalizasyonu sonucu oluşan fazla ana likör sızıntısını içerir. Atık oluşumu boraks gibi cevherler kullanılırken çok azdır ancak tinkal gibi inert maddeler açısından zengin cevherler kullanılırken oldukça yüksektir [6, CEFIC, 2002].

Sodyum perborat monohidrat sodyum perborat tetrahidratın susuzlaştırılmasıyla elde edilir:



Bu reaksiyon genellikle akışkan yataklı veya titreşimli konveyör kurutucularda ılık havayla sürekli temas yoluyla gerçekleştirilir.

Ürün yatağının topaklanmasını önlemek için besleme havasının sıcaklığı bazı bölgelerde 80 °C'den 160 °C'ye çıkarılır. Kurutma bölgesine geçirilmeden önce monohidrat soğuk havayla soğutulur.

Aslında anhidrit sodyum perborat (oksoborat), sodyum perborat monohidrat veya tetrahidrattaki kristalizasyon suyunun tamamen uzaklaştırılmasıyla üretilir. Susuzlaştırma 120-160 °C hava sıcaklıklarında akışkan yataklı ekipmanda gerçekleştirilir [13, EIPPCB, 2000].

7.14.1.2 Üretimin tarihçesi

20. yüzyılın başlarında sodyum perboratın endüstriyel üretiminin başlamasıyla birlikte tüketici kullanımına yönelik 'ağır hizmet' tipi toz deterjanların üretimi de başlamış olur [63, CEFIC-PEROKSİGENLER PERBORAT Alt Grubu, 2004].

Hammadde olarak boron konsantreleri, hidrojen peroksit ve sodyum hidroksit kullanılan ıslak kimyasal prosesle başlayan endüstri, hidrojen peroksitin sınırlı miktarda bulunmasından dolayı kısa süre içinde elektrolitik proses yönelmiştir. 1950'li yıllarda H₂O₂'nin 'antrakininon prosesi' sayesinde yeterli miktarda bulunmaya başladığında tüm sodyum perborat üreticileri, tüm ilgili parametrelerin (teknik, ekonomik ve çevresel) belirgin faydalar sunduğu ıslak kimyasal proses dönmüştür.

7.14.1.3 Üretim prosesi

Islak kimyasal proses, boraks pentahidrat ve sodyum hidroksitten metaborat çözeltisi elde edilerek başlar. İkinci adımda metaborat çözeltisi hidrojen peroksitin reaksiyona girmesiyle sodyum perborat oluşur. Sodyum perborat, ana likörden ayrılan ve kurutularak sodyum perborat tetrahidratın temel son ürününe dönüştürülen kristalleri oluşturur. Sodyum perborat tetrahidrat daha fazla kurutularak monohidrata dönüştürülebilir.

7.14.1.4 Endüstriyel sektörlerde kullanımları

Sodyum perborat deterjanlarda ve bulaşık makinesi tozları ve tabletlerinde ve ayrıca diş temizleyicilerde ve kozmetik ürünlerde ağartma bileşeni olarak kullanılır. Perborat risk değerlendirme raporu taslağına göre sodyum perboratın kullanım yüzdeleri Tablo 7.82'de listelenmektedir. Son birkaç yılda bu yüzdelerde önemli bir değişiklik oluşmamıştır.

Kullanım	Kullanım yüzdesi
İşleme (polisülfid dolgu macunlarında polimerizasyon yardımcısı)	<1
Çamaşır deterjanları (ağır hizmet tipi tozlar)	Yaklaşık 96
Bulaşık yıkama maddeleri (otomatik bulaşık makineleri)	Yaklaşık 3
Ağartıcı maddeler (protez diş temizleyicileri, leke çıkarıcılar, tekstil ürünlerini ağartmak için tampon tuzlar)	<1

Tablo 7.82: Sodyum perboratın endüstriyel sektörlerde kullanım alanları
[63, CEFIC-PEROKSİGENLER PERBORAT Alt Grubu, 2004]

7.14.1.5 Üretim kapasitesi

Yeni Üye Devletler dahil olmak üzere Avrupa Birliğindeki üretim kapasitesi 2003 yılında yaklaşık 400 kt PBS4'tür.

2006 yılında aşağıdaki ülkelerden her birinde bir üretim tesisi vardı: Avusturya, Belçika, Almanya, Polonya, Slovenya ve İspanya.

Rheinfelden, Almanya [44, UBA- Almanya, 2001] ve Torrelavega, İspanya'daki [53, EIPPCB, 2004] sodyum perborat tesisleri kapatıldığından Bölüm 7.14.4 'te belirtilen örnek tesisler Hönningen, Almanya'daki sodyum perborat tesisi ve Althofen, Avusturya'daki sodyum perborat tesisidir [85, EIPPCB, 2004-2005].

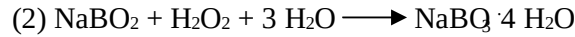
7.14.1.6 Sosyo ekonomik hususlar

Onlarca yıldır deterjan sektöründe ağartıcı madde olarak kullanılan sodyum perborat, deterjan sektöründeki formülasyon trendlerinin değişmesinden dolayı şu an tüketimde hızlanan bir düşüşle karşı karşıyadır.

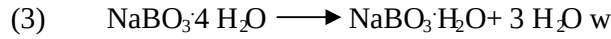
7.14.2 Kullanılan endüstriyel prosesler

7.14.2.1 Proses kimyası

Sodyum perborat tetrahidrat iki adımlı bir proseste üretilir: öncelikle aşağıdaki reaksiyon denklemleri (1) ve (2)'ye göre boraks pentahidrat ve sodyum hidroksit arasındaki reaksiyon sonucunda sodyum metaborat oluşur ardından sodyum metaboratın hidrojen peroksit ile reaksiyonu sonucunda sodyum perborat oluşur:



Denklem (2)'ye göre oluşan sodyum perborat tetrahidratın susuzlaştırılması ve sodyum perborat monohidratın elde edilmesi aşağıdaki reaksiyona (3) göre gerçekleşir:



7.14.2.2 Üretim prosesi

7.14.2.2.1 Sodyum perborat tetrahidrat üretimi

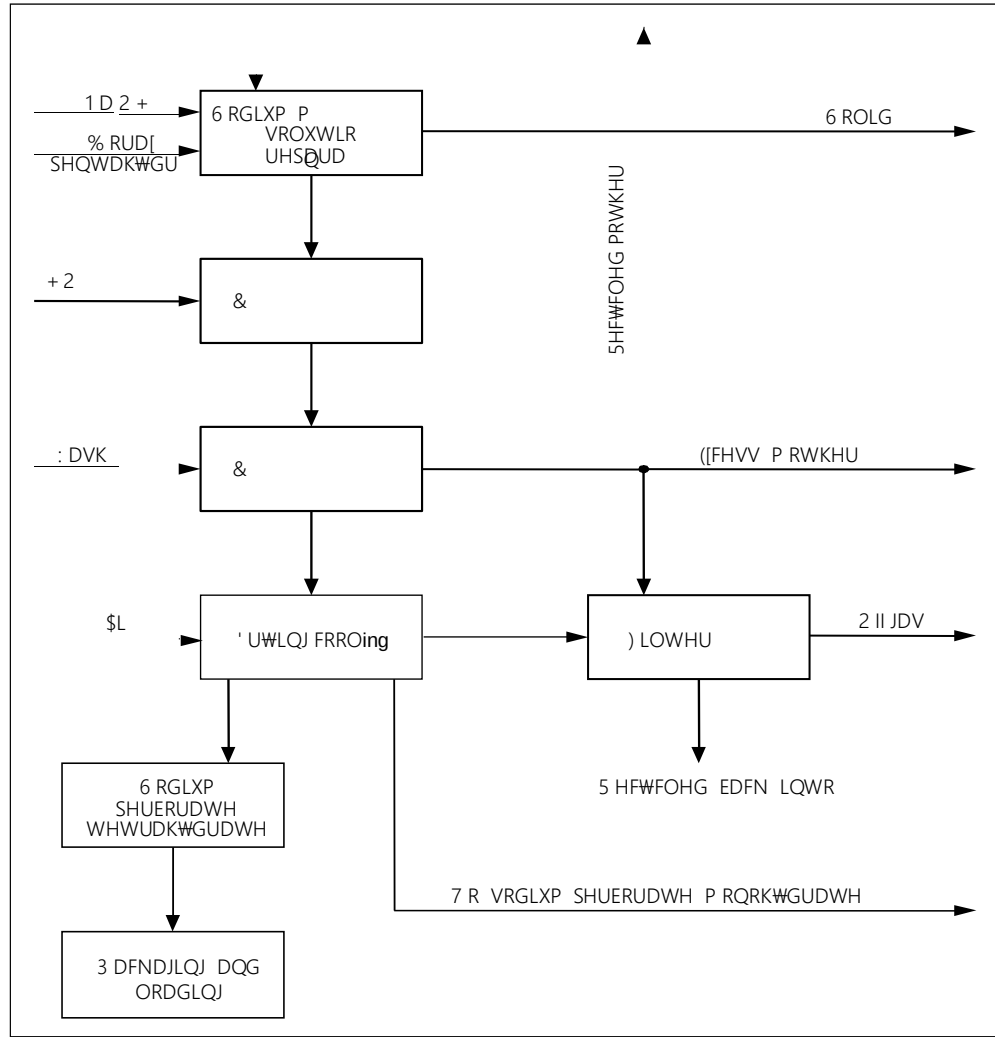
Tipik perborat tetrahidrat üretim prosesi Şekil 7.40'ta verilmektedir.

Hammadde borak pentahidrat içeren bor, depolama silosundan sodyum metaborat çözeltisi hazırlama tankına beslenir. Sodyum hidroksit eklendikten sonra boraks pentahidrat kristal ayırma sektöründen geri kazanılan ana likörde çözündürülür ve derişik sodyum metaborat çözeltisi elde edilir (bkz. reaksiyon denklemi 1). Bu proses adımı sürekli veya kesikli şekilde yapılabilir. Gerekirse dönüşüm oranını artırmak için yeniden sodyum hidroksit veya boraks pentahidrat eklenebilir.

Metaborat çözeltisi, bazı durumlarda dekantasyon veya filtreleme ile kısmen uzaklaştırılan az miktarda çözünmeyen maddeler içerebilir. Bazı durumlarda çözünmeyen maddelerin daha iyi ayrılmasını sağlamak için flokülasyon yardımcıları kullanılır. Günümüzde kullanılan hammaddeler yüksek kalitede olduğundan bu proses adımı filtreleme artıklarının miktarı sıfıra yakındır.

Sodyum metaborat çözeltisi, vakum veya soğutucuyla dolaylı soğutma gibi farklı tekniklerle 30-60 °C sıcaklığa getirilir.

Kristalleştirici veya soğutucu kristalleştiricide sodyum metaborat çözeltisi, 5 ila 40 °C reaksiyon sıcaklıklarında yaklaşık %40 konsantrasyonda hidrojen peroksit çözeltisi eklenerek sodyum perborat tetrahidrata dönüştürülür.



Şekil 7.40: Sodyum perborat tetrahidrat üretimini gösteren akış şeması [63, CEFIC-PEROKSİGENLER PERBORAT Alt Grubu, 2004]

Ana hammaddelerin eklenmesine ek olarak üretilen sodyum perboratın kararlı hale getirilmesi gibi farklı amaçlar için eklenen çok sayıda çeşitli yardımcı madde vardır. Tüm bunların minimum potansiyel çevresel etkiye sahip olması beklenir.

Vakum soğutucu ve kristalleştirici için gereken vakum gücü, vakum pompalarından ve/veya buhar jetleri ve kondenserden oluşan bir vakum sisteminde üretilir. Soğuk kristalizasyon tekniğinin kullanılması durumunda farklı soğutucular kullanılabilir.

Çöktürülen sodyum perborat tetrahidrat kristalleri santrifüjlerde ana sıvıdan ayrılır. Ana likör depolama tanklarında toplanır ve prosese geri döndürülür. Ana likörün fazlası kanalizasyon sistemine boşaltılır. Ana likörün bir bölümü, kurutma ve soğutma bölümlerinden gelen havadaki tozları azaltmak için kullanılan çıkış gazı yıkayıcılarında kullanılır.

Artık nem içeriği yaklaşık %4-8 olan ayrılan sodyum perborat, artık nemin uzaklaştırılması için kurutma bölümüne taşınır. Kullanılan kurutucular döner veya akışkan yataklı tiptedir. Kurutma havası, buhar, elektrik enerjisi veya gazla ısıtılabilir.

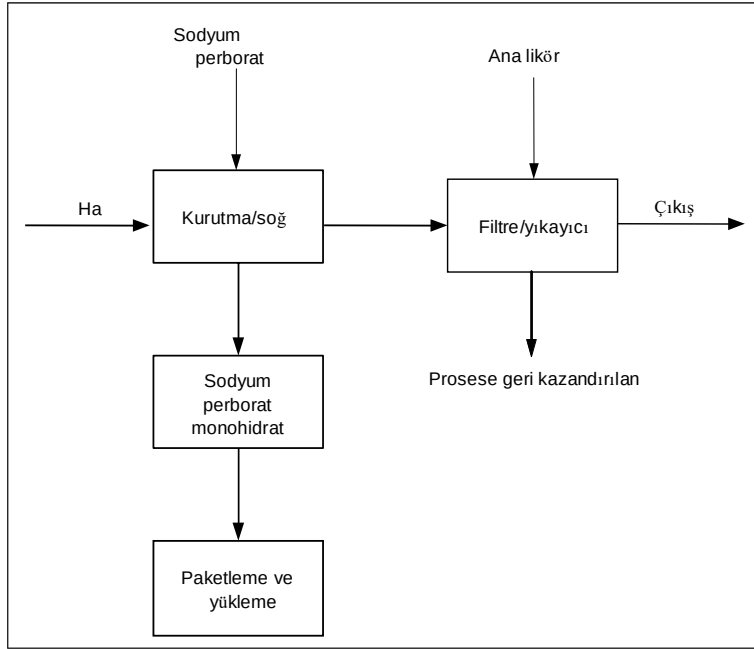
Atmosfere salınmadan önce kurutucudan çıkan çıkış gazı ıslak yıkayıcı veya torba filtreden geçirilir. Islak yıkayıcı ana likörle çalışır, ana likör proses geri döndürülür. Torba filtreden toplanan ince parçalar da proses geri kazandırılır.

Kuru sodyum perborat tetrahidrat gerekirse akışkan yataklı soğutucuda filtrelenen soğutulmuş havayla soğutulur. Soğutucudan çıkan çıkış gazı, çıkış gazı yıkayıcı veya torba filtreyle temizlenir.

Sodyum perborat tetrahidrat depolanmadan önce gerekirse ince ve iri parçacıkları uzaklaştırmak için elekten geçirilir.

7.14.2.2.2 Sodyum perborat monohidrat üretimi

Sodyum perborat tetrahidrat kullanarak sodyum perborat monohidrat üretimi Şekil 7.41'de yer alan akış şemasında gösterildiği gibidir. Sodyum perborat tetrahidrat akışkan yataklı kurutuculara beslenir, burada hidrasyon suyu uzaklaştırılarak sodyum perborat monohidrat elde edilir (reaksiyon denklemi 3'e bakın).



Şekil 7.41: Sodyum perborat monohidrat üretimini gösteren akış şeması [63, CEFIC-PEROKSİGENLER PERBORAT Alt Grubu, 2004]

Bu proses, sürekli veya kesikli şekilde gerçekleştirilebilir. Gereken sıcak kurutma havası, buhar veya gazla ısıtılan hava ısıtıcılarda üretilebilir.

Sonrasında sıcak ürün akışkan yataklı soğutucularda yaklaşık 25- 35 °C'ye kadar soğutulur. Gereken soğuk hava, soğutucu yardımıyla soğutucuda üretilir.

Sodyum perborat monohidrat depolanmadan önce gerekirse ince ve iri parçacıkları uzaklaştırmak için elekten geçirilir.

Sodyum perborat monohidrat kurutuculardan ve soğutuculardan çıkan toz içeren çıkış gazı atmosfere salınmadan önce ıslak yıkayıcılardan veya torba filtrelerden geçirilir. Islak yıkayıcı ana likörle çalıştırılır ve kullanılan ana likör prosese geri döndürülür. Torba filtre kullanılması durumunda toplanan ince parçalar da prosese geri döndürülür.

7.14.3 Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri

7.14.3.1 Hammaddeler

Sodyum perborat tetrahidrat/monohidrat üretiminde kullanılan ana hammaddeler şunlardır:

- Boraks pentahidrat
- Sodyum hidroksit
- Hidrojen peroksit.

Boraks pentahidrat ve sodyum hidroksit, sodyum metaborat çözeltisini hazırlamak için kullanılır. Kristalizasyon adımı, elde edilen çözelti hidrojen peroksit ile karıştırılarak sodyum perborat tetrahidrat süspansiyonu elde edilir.

Boraks pentahidratın üretiminde kullanılan cevher ağırlıklı olarak ABD ve Türkiye'den çıkarılmaktadır. Cevher arındırılıp kristalleştirilerek az seviyede safsızlık içeren boraks pentahidrat elde edilir.

Sodyum hidroksit çözeltisi (genellikle %50 konsantrasyon) elektrolitik prosesiyle üretilir.

Hidrojen peroksit antrakinon prosesiyle üretilir.

Tablo 7.83'te bir ton sodyum perborat tetrahidrat (PBS4) başına ana hammadde tüketimi gösterilmektedir.

PBS4	Birim	Min./maks. tüketim
Boraks pentahidrat (olduğu gibi)	kg/t PBS4	470/520
Hidrojen peroksit (%100 H ₂ O ₂ olarak)	kg/t PBS4	220/250
Sodyum hidroksit (%100 NaOH)	kg/t PBS4	130/150

Tablo 7.83: Sodyum perborat tetrahidrat üretiminde kullanılan ana hammaddeler [63, CEFIC-PEROKSİGENLER PERBORAT Alt Grup, 2004]

7.14.3.2 Altyapı hizmetleri

7.14.3.2.1 Buhar

Sodyum perborat üretiminde buhar önemli bir enerji aktarım ortamıdır ve kazanlarda üretilmektedir.

Buhar, kristalleştiricileri kaynatmak (soğutma bobinlerini temizlemek için), vakum oluşturmak ve sodyum perborat tetrahidrat ve monohidratın kurutulmasında kullanılan havayı ısıtmak amacıyla sodyum metaboratın hazırlık aşamasında ana likörü ısıtmak için kullanılır.

7.14.3.2.2 Soğutma ortamı

Sodyum perborat tetrahidrat üretimindeki bazı adımlarda soğutma gerekir. Soğutma genellikle kristalizasyon prosesinde (reaksiyon ısını uzaklaştırmak için) ve daha az ölçüde de kurutma/soğutma prosesinde havayı ve sodyum metaborat çözeltisini soğutmak için gerekir. Normalde soğutma ortamı olarak su kullanılır. Kapalı soğutma sisteminde glikol ve su karışımı veya tuzlu su çözeltisi gibi başka soğutma ortamları kullanılabilir. Kapalı soğutma sistemi, soğutma kulelerinin veya soğutma sistemlerinin kullanılmasını gerektirir. Açık soğutma sistemlerinde ise farklı kaynaklardan gelen temiz su kullanılır ve ardından kanalizasyon sistemine boşaltılır.

7.14.3.2.3 Elektrik enerjisi

Soğutma sistemi, pompa, santrifüj, üfleyici, ısıtıcı gibi farklı proses sistemlerini çalıştırmak için elektrik enerjisi gerekir.

7.14.3.2.4 Doğal gaz

Sodyum perborat tetrahidrat ve monohidratın kurutulmasında kullanılan havayı ısıtmak için doğal gaz da kullanılabilir.

7.14.3.2.5 Toplam enerji tüketimi

Sodyum perborat tetrahidrat üretiminde toplam enerji tüketimi 3.7 GJ/t'a kadar, sodyum perborat monohidrat üretiminde ise 9.4 GJ/t PBS4 eşdeğerine kadar çıkar.

Bununla birlikte [85, EIPPCB, 2004-2005] bu maksimum enerji tüketim seviyelerinin, Bölüm 7.14.3.3.2 'de belirtildiği gibi üretilen 5 kg B/t sodyum perborat tetrahidrat için suya salınan maksimum bor emisyonu seviyesinden çok daha düşük bor emisyonu seviyeleriyle bağlantılı olduğu unutulmamalıdır.

Suya salınan bor emisyonları ve enerji tüketimi arasında bir ilişki mevcuttur ve bu nedenle PBS4 ve PBS1 üretimi için iki alternatif seçenek vardır:

- A seçeneği (yüksek enerji tüketimi- suya düşük düzeyde bor salınımı). 0,35 kg B/t PBS4 altındaki bor emisyonlarına örnek oluşturan bu seçenekte tesis, 3,7 GJ/t PBS4'ün altında toplam enerji tüketimiyle PBS4 üretimi için ve 9,4 GJ/t PBS4 eşdeğeri altında toplam enerji tüketimiyle PBS1 üretimi için işletilebilir
- B seçeneği (düşük enerji tüketimi- suya yüksek düzeyde bor salınımı). 5 kg B/t PBS4 altındaki bor emisyonlarına örnek oluşturan bu seçenekte tesis, 1,5 GJ/t PBS4'ün altında toplam enerji tüketimiyle PBS4 üretimi için ve 4 GJ/t PBS4 eşdeğeri altında toplam enerji tüketimiyle PBS1 üretimi için işletilebilir.

Bu durumda, bor cevherinden başlandığında ve suya bor emisyonlarının yukarıda belirtilen seçeneklerdeki gibi olduğu varsayıldığında sodyum perborat tetrahidrat üretiminde toplam enerji tüketimi <1,5- 3,7 GJ/t PBS4 aralığında olur, bunun akabinde sodyum perborat monohidrat üretildiğinde ise <4,0- 9,4 GJ/t PBS4 eşdeğeri aralığında olur. Bu aralıkların alt değerlerinde suya salınan bor emisyonları daha yüksek olur (<5 kg B/t PBS4), üst değerlerinde ise suya salınan bor emisyonları daha düşük olur (<0,35 kg B/t PBS4).

Sonuç olarak, yukarıda belirtilen uç seçeneklerde (suya salınan bor emisyonları <5 kg B/t PBS4 veya <0,35 kg B/t PBS4) PBS4'ü PBS1'e dönüştürmek için harcanan enerji <2,5- 5,7 GJ/t PBS4 eşdeğeri aralığındadır, bu da enerji tüketiminin <4,0- 9,1 GJ/t PBS1 ürünü aralığında olduğu anlamına gelir.

Bölgesel duruma bağlı olarak PBS4 ve PBS1 üretimi için bu iki alternatif seçenek arasında seçim yapılabilir. A ve B seçenekleri uç seçeneklerdir, bunlar arasında çok sayıda olasılık vardır.

7.14.3.3 Emisyonlar

7.14.3.3.1 Toz emisyonları

Toz emisyonları ağırlıklı olarak sodyum perborat tetrahidrat ve monohidratı kurutma prosesi esnasında oluşur. Kurutuculardan çıkan egzoz havası torba filtreler veya ıslak yıkayıcılar aracılığıyla temizlenir. Bu şekilde atmosfere salınan havadaki toz içeriği büyük ölçüde azaltılır. Ek olarak, taşıma, paketleme ve yükleme sırasında tozu azaltmak için filtreler veya yıkayıcılar kullanılır.

Toz emisyonlarının seviyesi bir ton sodyum perborat tetrahidrat başına 0,2 kg'a çıkabilir (sodyum perborat monohidrata tam dönüşmeye bağlı olarak). Ancak, sodyum perborat tetrahidrat ve monohidratın kurutulması ve soğutulması sonucunda çıkış havasında ortalama yarım saatlik toz konsantrasyonu değerinin 5-20 mg/m³ olduğu ve toz emisyonlarının bir ton sodyum perborat tetrahidrat başına 0,03-0,1 kg toz kadar düşük olduğu bildirilmiştir.

PBS4 üretiminde siklonlar ve yıkayıcı kullanılan, PBS1 üretiminde siklonlar ve torba filtreler kullanan Avusturya'daki tesiste 5 mg/Nm³'ün altında sodyum perborat toz emisyonlarına ulaşıldığı bildirilmiştir [85, EIPPCB, 2004- 2005].

Ancak, PBS sektöründe torba filtre veya ıslak yıkayıcı gibi tekniklerle ulaşılabilen toz emisyonu seviyesinin 20 mg/Nm³'ün altında olduğunu kabul eder [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.14.3.3.2 Su emisyonları

Su emisyonlarının kaynağı santrifüj adımıından çıkan fazla ana likör ve temizleme suyudur. Ana likörün büyük bölümü geri kazanılırken bir bölümü ise nötr hale getirilip kanalizasyon sistemine boşaltılır. Ana likörde az miktarda sodyum metaborat bulunur.

Açık veya kapalı sistemden gelen soğutma suyu nötr hale getirilen ana likörle birlikte boşaltılır.

Suya salınan bor miktarı üretilen bir ton sodyum perborat tetrahidrat başına 5 kg kadardır, ancak Rheinfelden, Almanya'daki sodyum perborat tesisinde suya salınan bor miktarının bir ton sodyum perborat tetrahidrat başına 13-17 g olduğunu bildirilmiştir [44, UBA- Almanya, 2001]. Yukarıda bahsedildiği gibi bu tesis kapalıdır.

Ayrıca, inorganik kimyasallarla ilgili Avusturya Bakanlık Emrine göre (Althofen, Avusturya'daki örnek sodyum perborat tesisiyle ilgili olarak), suya salınan bor miktarı sınır değerinin, PBS4 olarak hesaplanan kurulu kapasite başına 0,35 kg olarak belirlendiğine de dikkat edilmelidir [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.14.4 Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler

Giriş: Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler – bkz. Bölüm 7.1.4

Bölüm 7.14.3.1'de belirtilen saf hammaddelerin kullanılması ve Bölüm 7.14.4.1'de belirtilen ve çözdürme, kristalizasyon, santrifüj ve kurutma adımlarında kullanılan teknikler, sodyum perborat üretimi için MET'yi belirlerken göz önünde bulundurulacak temel unsurlardır. Sektörde farklı bölgelerde yıllardır çeşitli teknikler seçilip geliştirilmiştir ve bunun sonucunda benzer performanslara sahip tamamlanmış prosesler ortaya çıkmıştır. Özellikle çevre konusunda ilave iyileştirmeler, proseste yapılabilecek başlıca ince ayarlar olup emisyonlarda önemli değişiklikler oluşturması beklenmektedir [63, CEFIC- PEROKSİGENLER PERBORAT Alt Grubu, 2004].

7.14.4.1 Sodyum perborat üretiminde kullanılan saf hammaddeler**Tanım**

Kullanılan bor hammaddesinin tipi ve saflığı, sodyum perborat tetrahidrat (PBS4) üretiminin çevresel performansı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir.

Günümüzde kullanılan bor hammaddesi boraks pentahidratıdır. Boraks pentahidrat kullanımı, bor içeren diğer hammaddelere (ör. kalsiyum boratlar) kıyasla iyi suda çözünürlük avantajına sahiptir, böylece kalsiyum içeren bor minerallerinin parçalanması sırasında oluşan yüksek miktarda yan ürün önlenmiş olur.

Sektör genelinde bor minerali olarak boraks pentahidrat kullanılmaya geçilmesiyle birlikte bor mineralinden kaynaklı katı atık miktarı oldukça azalmıştır ve bu proses adımıda kullanılan enerji de azalmıştır.

%46 oranında yüksek B_2O_3 içeriğine ve düşük kristalizasyon suyu içeriğine sahip boraks pentahidrat kullanılması sodyum perborat prosesinden çıkan fazla ana likörü azaltmaya yardımcı olur. Son yıllarda aktif madde içeriği yüksek bor içeren daha saf hammaddelere ağırlık verilmesi perborat üretim prosesinin sebep olduğu çevresel etkilerin giderek azalmasını sağlamıştır. Diğer hammaddeler (hidrojen peroksit ve sodyum hidroksit) standart teknik kalitededir.

Elde edilen çevresel faydalar

Sodyum perborat üretiminde saf hammaddeler ve özellikle boraks pentahidrat kullanılması, bor mineralinden kaynaklı katı atık miktarını azaltmaya, ana likör miktarını en aza indirmeye ve proseste kullanılan enerji miktarını azaltmaya yardımcı olur.

Çapraz ortam etkileri

Bu tekniğin uygulanmasının sebep olduğu herhangi bir dezavantaj bildirilmemiştir.

İşletim verileri

Ayrıntılı veri gönderilmedi. Sodyum perborat üretimi, ıslak proses yöntemine göre gerçekleştirilir, bu yöntemde boraks pentahidrat, hidrojen peroksit ve sodyum hidroksit kullanılan ana hammaddelerdir- bkz. Tablo 7.83 ve Şekil 7.40.

Uygulanabilirlik

Islak proses yöntemiyle sodyum perborat (PBS4) üreten tesislerde uygulanabilir.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç

Proseste yüksek malzeme ve enerji verimi sayesinde sodyum perborat üretiminin çevre üzerindeki etkisinin en aza indirilmesi ve üretim maliyetinin azaltılması.

Örnek tesisler

Hönningen, Almanya'daki sodyum perborat tesisi. Althofen, Avusturya'daki sodyum perborat tesisi.

Referans literatür

[44, UBA- Almanya, 2001], [63, CEFIC-PEROKSİGENLER PERBORAT Alt Grubu, 2004], [53, EIPPCB, 2004], [48, W. Buchner ve ark., 1989], [6, CEFIC, 2002].

7.14.4.2 Ara ürün (metaborat çözeltisi) üretimi

Tanım

Boraks pentahidrat ve sodyum hidroksitten ara ürün metaborat çözeltisi üretimi 60- 95 °C sıcaklık aralığında gerçekleşir, sonrasında ara ürün 30- 60 °C'ye soğutulur. Bu proses adımı sürekli veya kesikli şekilde yapılabilir.

Metaborat çözeltisinin sıcaklığını ayarlamak için ısı, buhar kullanarak doğrudan veya ısı taşıyıcı kullanarak dolaylı olarak aktarılabilir. Bu proses adımının yaklaşık 60 °C'lık daha düşük bir sıcaklıkta gerçekleştirilmesi enerji tasarrufu sağlar.

Elde edilen çevresel faydalar

Proseste enerji tasarrufu dolaylı olarak çevrenin korunmasına katkıda bulunur.

Çapraz ortam etkileri

Reaksiyon sıcaklığının sodyum metaborat üretimi için gereken reaksiyon süresi üzerindeki etkisinin oldukça sınırlı olduğu bildirilmiştir.

İşletim verileri

Proseste sıcaklık daha düşük bir seviyede tutularak aşırı enerji kaybının önüne geçilir. Ayrıntılı veri gönderilmedi- bkz. Tablo 7.83 ve Şekil 7.40.

Uygulanabilirlik

Islak proses yöntemiyle sodyum perborat üreten tesislerde uygulanabilir.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç

Proseste daha az enerji kaybı.

Örnek tesisler

Hönningen, Almanya'daki sodyum perborat tesisi. Althofen, Avusturya'daki sodyum perborat tesisi.

Referans literatür

[44, UBA- Almanya, 2001], [63, CEFIC-PEROKSİGENLER PERBORAT Alt Grubu, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.14.4.3 Metaborat çözeltisinin saflaştırılması/atık hususu

Tanım

Metaborat çözeltisi genellikle kristalizasyon adımından önce saflaştırılır (dekantasyon yoluyla veya çözünmeyen safsızlıklar filtrelenerek).

Bu bölümde belirtilen koşullar altında bor hammaddesi seçilerek ayırma adımından çıkan atık miktarları minimumda tutulabilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Sodyum perborat üretiminde boraks pentahidrat kullanılması bor mineralinden kaynaklanan katı atık miktarını azaltmaya yardımcı olur- bkz. Bölüm 7.14.4.1.

Çapraz ortam etkileri

Bu tekniğin uygulanmasının sebep olduğu herhangi bir dezavantaj bildirilmemiştir.

İşletim verileri

Ayrıntılı veri gönderilmedi- bkz. Tablo 7.83 ve Şekil 7.40. Metaborat çözeltisinin saflaştırılması, kristalizasyon ve santrifüj adımlarının performansının artmasını ve üretilen ana likör hacminin azalmasını ve böylece tüm proseste daha yüksek bir performansa ulaşılmasını sağlar.

Uygulanabilirlik

Islak proses yöntemiyle sodyum perborat üreten tesislerde uygulanabilir.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç

Proseste yüksek malzeme ve enerji verimi sayesinde sodyum perborat üretiminin çevre üzerindeki etkisinin en aza indirilmesi.

Örnek tesisler

Hönningen, Almanya'daki sodyum perborat tesisi. Althofen, Avusturya'daki sodyum perborat tesisi.

Referans literatür

[44, UBA- Almanya, 2001], [63, CEFIC-PEROKSİGENLER PERBORAT Alt Grubu, 2004].

7.14.4.4 Perborat tetrahidratın kristalizasyonu

Tanım

Sodyum metaborat ve hidrojen peroksit reaksiyonu ve ayrıca perborat tetrahidratın kristalizasyonu ekzotermiktir yani soğutma için enerji gerekir. Uygulamada kristalizasyon ısını uzaklaştırmak için soğutma veya vakum sistemi kullanılır.

Birinci yöntemde soğutma sağlamak için ilave bir soğutma sistemi gerekir (ör. amonyak soğutma sistemi veya tuzlu su soğutma sistemi).

İkinci yöntemde ana likördeki su buharlaştırılarak uzaklaştırılarak üretilen fazla ana likör miktarı azaltılır. Bu sistemde buhar ejektörleri genellikle su kondenserleriyle birlikte kullanılır ancak yalnızca yüksek verimli vakum pompalarının kullanıldığı vakum sistemleri aynı zamanda kimyasal endüstri sektöründe de kullanılmaktadır.

Elde edilen çevresel faydalar

Proseste dolaşan fazla ana likör miktarı azaltılarak (suyu buharlaştırarak) ve ana likördeki borat konsantrasyonu azaltılarak (soğuk kristalizasyon halinde sıcaklığı düşürerek) PBS4 prosesinde yüksek malzeme verimine ulaşılır (bkz. Şekil 7.40) ve çevrenin korunmasına dolaylı olarak katkı sağlanır.

Çapraz ortam etkileri

Özellikle vakum sisteminde kullanılan barometrik kondenserlerde suya salınan PBS4 damlları/sisi ile ilgili bilgi gönderilmedi ancak vakum sisteminde suyla çalışan sıvı halkalı vakum pompaları kullanılır, proses su damlacıkları dışında pompada ana likör damlları kalmaz.

İşletim verileri

Bkz. Tablo 7.83 ve Şekil 7.40.

Kristalizasyon adımımda vakum sistemi kullanıldığında ana likördeki su buharlaştırılır, böylece tesiste devridaim olan ana likör hacmi azalır ve tüm PBS4 prosesinde daha yüksek bir performans elde edilir.

Soğutma sistemini çalıştırmak için gereken enerji tahminen 0,2 GJ/t PBS4 olup vakum kristalizasyonu için enerji tüketimi 0,05 GJ/t PBS4'tür. Bu, sodyum perborat tetrahidrat üretiminde 3,7 GJ/t'ye, sodyum perborat monohidrat üretiminde 9,4 GJ/t'ye ulaşabilen toplam enerji ihtiyacının küçük bir bölümüdür. Ayrıca, daha düşük sıcaklıklarda kristalizasyon sonucunda daha yüksek aşınma direncine sahip ürün ortaya çıkar.

Uygulanabilirlik

Kristalizasyon adımıyla kullanılan soğutma sistemine (soğutmayla PBS4 kristalizasyonu - buharlaşmayla PBS4 kristalizasyonu) bağlı olarak ıslak proses yöntemiyle sodyum perborat üreten tesislerde değişken düzeylerde uygulanabilir.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç

PBS4 tesisinde yüksek malzeme verimi.

Örnek tesisler

Hönningen, Almanya'daki sodyum perborat tesisi. Althofen, Avusturya'daki sodyum perborat tesisi.

Referans literatür

[44, UBA- Almanya, 2001], [63, CEFIC-PEROKSİGENLER PERBORAT Alt Grubu, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.14.4.5 Kristallerin ana likörden ayrılması

Tanım

Enerji tasarrufu nedeniyle ana likörün ayrılmasından sonra elde edilen santrifüj ıslak kekinde düşük bir yüzey nemi elde etmek açısından özellikle avantajlıdır. Islak kekte nem içeriği düşükse son kurutma adımı için enerji girdisi daha az olur. Buna ulaşmak amacıyla günümüzde kristalleşen perborat tetrahidratı ayırmak için kesikli santrifüjler veya çok adımlı sürekli santrifüjler kullanılır. Ürünün kristal yapısına ve kullanılan santrifüj tipine bağlı olarak santrifüjlenen ıslak kekte %3-10 seviyesinde artık nem içeriğine ulaşmak mümkündür.

Elde edilen çevresel faydalar

Özellikle sonraki kurutma bölümünde proseste enerji tasarrufu sağlayarak çevrenin korunmasına doğrudan ve dolaylı katkıda bulunmak.

Çapraz ortam etkileri

Özellikle, kristalizasyon sisteminde elde edilen PBS4 kristallerinin yapısı ve boyutu açısından birbiriyle bağdaşmayan seçeneklerden birinin kullanılmasıyla ilgili bilgi gönderilmedi.

İşletim verileri

Ayrıntılı veri gönderilmedi. Islak PBS4 kekinde daha düşük nem içeriği, sonraki kurutma bölümünde kurutma için daha az enerji ihtiyacı.

Uygulanabilirlik

Kristalizasyon adımıyla kullanılan soğutma sistemine (soğutmayla PBS4 kristalizasyonu - buharlaşmayla PBS4 kristalizasyonu) bağlı olarak ıslak proses yöntemiyle sodyum perborat üreten tesislerde değişken düzeylerde uygulanabilir.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç

PBS4 tesisinde yüksek enerji verimi.

Örnek tesisler

Hönningen, Almanya'daki sodyum perborat tesisi. Althofen, Avusturya'daki sodyum perborat tesisi.

Referans literatür

[44, UBA- Almanya, 2001], [63, CEFIC-PEROKSİGENLER PERBORAT Alt Grubu, 2004].

7.14.4.6 Sodyum perboratın kurutulması ve egzoz havasının saflaştırılması

Tanım

Sodyum perborat ürünlerini (yani sodyum perborat tetrahidrat (PBS4) ve sodyum perborat monohidrat (PBS1)) kurutmak için hem döner kurutucular hem akışkan yataklı kurutucular kullanılır. Akışkan yataklı kurutucular PBS1'i kurutmak için daha uygundur. Her ikisinde de büyük miktarda kurutma havası gerekir ve bu hava ortama salınmadan önce toz parçacıkları uzaklaştırmak için yıkanmalı veya filtrelenmelidir. Her iki teknik ayrılan tozun prosese tamamen geri dönmesini sağlar.

Elde edilen çevresel faydalar

Sodyum perborat ürünlerini (PBS4 ve PBS1) kurutmak için uygulanan havadaki tozu uzaklaştırma işlemleri çevre üzerinde doğrudan olumlu bir etkiye sahiptir.

Çapraz ortam etkileri

Bu tekniğin uygulanmasının sebep olduğu herhangi bir dezavantaj bildirilmemiştir.

İşletim verileri

Sodyum perborat monohidrat ürünü (PBS1), üründe daha az miktarda kristalizasyon suyu bulunması gereken bazı uygulamalarda tercih edilir. PBS1, hammadde olarak PBS4 kullanılarak üretilir. PBS1 prosesindeki ana işlem, son ürünün kurutma/soğutma adımıdır. PBS4 prosesine ve PBS1 prosesine ait örnekler için sırasıyla Şekil 7.40 ve Şekil 7.41'e bakın.

Kurutuculardan çıkan egzoz havası torba filtreler veya ıslak yıkayıcılar aracılığıyla temizlenir. Ek olarak, taşıma, paketleme ve yükleme sırasında tozu azaltmak için filtreler veya yıkayıcılar kullanılır. PBS4 veya PBS1 tozu proses geri döndürülür. Islak yıkama sistemi kullanılırsa yıkama ortamındaki ana likör de prosese geri döner. Toz emisyonlarının seviyesi bir ton sodyum perborat tetrahidrat başına 0,2 kg'a kadar çıkabilir (sodyum perborat monohidrata tam dönüşmeye bağlı olarak). Ancak, sodyum perborat tetrahidrat ve monohidratın kurutulması ve soğutulması sonucunda çıkış havasında ortalama yarım saatlik toz konsantrasyonu değerinin 5-20 mg/m³ olduğu ve toz emisyonlarının bir ton sodyum perborat tetrahidrat başına 0,03-0,1 kg kadar düşük olduğu bildirilmiştir. PBS4 üretiminde siklonlar ve yıkayıcı kullanılan, PBS1 üretiminde siklonlar ve torba filtreler kullanan Avusturya'daki tesiste 5 mg/Nm³'ün altında sodyum perborat toz emisyonlarına ulaşıldığı bildirilmiştir.

Ancak, PBS sektöründe torba filtre veya ıslak yıkayıcı gibi tekniklerle ulaşılabilen toz emisyonu seviyesinin 20 mg/Nm³'ün altında olduğunu kabul eder.

Uygulanabilirlik

Hem PBS4 hem PBS1 üreten ve döner ya da akışkan yataklı kurutucu kullanan tesislerde uygulanabilir.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç

Çevrenin korunması ve kurutma işlemlerinde enerji verimi.

Örnek tesisler

Hönningen, Almanya'daki sodyum perborat tesisi. Althofen, Avusturya'daki sodyum perborat tesisi.

Referans literatür

[44, UBA- Almanya, 2001], [63, CEFIC-PEROKSİGENLER PERBORAT Alt Grubu, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.14.4.7 Proseste optimum su dengesi/minimum atık suTanım

Perborat prosesi neredeyse kapalı döngü bir prosestir, yani çok az miktarda su oluşur. Proseste eklenen su miktarı (hammaddelerle veya temizlik suyu olarak), buharlaştırma yoluyla veya ürünle birlikte prosesten uzaklaştırılan (kristalizasyon suyu olarak) miktardan çok fazla değildir. Yukarıdaki hedefler doğrultusunda hammaddeyi derişik halde veya derişik çözelti olarak eklemek ve proseste eklenen su miktarını mümkün olduğu ölçüde sınırlamak faydalı olur.

Ayrıca, yukarıda Bölüm 7.14.3.2.5'te gösterildiği gibi suya salınan bor emisyonlar ve enerji tüketimi arasında bir ilişki vardır ve bu nedenle PBS4 ve PBS1 üretimi için iki alternatif seçenek vardır: A Seçeneği- yüksek enerji tüketimi ve suya düşük bor salınımı ve B Seçeneği- düşük enerji tüketimi ve suya daha yüksek bor salınımı.

Bölgesel duruma bağlı olarak PBS4 ve PBS1 üretimi için iki alternatif seçenek arasında seçim yapılabilir.

Elde edilen çevresel faydalar

PBS4 üretiminde oluşan atık su miktarının önemli ölçüde azalır ve enerji tüketiminin daha yüksek olması durumunda suya salınan bor emisyonları da önemli ölçüde azalabilir.

Çapraz ortam etkileri

Bu tekniğin uygulanmasının sebep olduğu herhangi bir dezavantaj bildirilmemiştir. Ancak, yüksek miktarda enerji tüketimi SO_x, NO_x ve toz emisyonlarına neden olur.

İşletim verileri

Su emisyonlarının kaynağı santrifüj adımıyla çıkan fazla ana likör ve temizleme suyudur. Vakum kristalizasyon veya proseste suyu uzaklaştırmak için kullanılan diğer yöntemler kullanılarak fazla ana likör miktarı azaltılır. Ana likörün büyük bölümü geri kazanılırken bir bölümü ise nötr hale getirilip kanalizasyon sistemine boşaltılır. Ana likörde az miktarda sodyum metaborat bulunur.

Suya salınan bor miktarı üretilen bir ton sodyum perborat tetrahidrat başına 5 kg kadardır, ancak suya salınan bor miktarının bir ton sodyum perborat tetrahidrat başına 13-17 g olduğunu bildirilmiştir. Ayrıca, inorganik kimyasallarla ilgili Avusturya Bakanlık Emrine göre (Althofen, Avusturya'daki örnek sodyum perborat tesisiyle ilgili olarak), suya salınan bor miktarı sınır değerinin, PBS4 olarak hesaplanan kurulu kapasite başına 0,35 kg olarak belirlendiğine de dikkat edilmelidir.

Soğuk kristalizasyon yöntemi kullanıldığında fazla ana likör miktarı vakum kristalizasyon yöntemine kıyasla daha yüksektir. Soğuk kristalizasyon yöntemi kullanıldığında kristalizasyon 5 - 10 °C'lık daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştiğinden fazla ana sıvıdaki borat konsantrasyonu (B olarak ifade edilir) azaltılır, böylece bor emisyonunu üretilen bir ton sodyum perborat tetrahidrat başına 5 kg'ın altına düşürmek mümkün hale gelir. Yukarıda Bölüm 7.14.3.2.5'te gösterildiği gibi PBS4 ve PBS1 üretimi için iki alternatif seçenek mevcuttur: suya düşük bor salınımı ile yüksek enerji tüketimi ve suya daha yüksek bor salınımı ile düşük enerji tüketimi.

Uygulanabilirlik

Bu teknik, sodyum perborat üreten tesislerde kullanılabilir.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç

Proseste yüksek malzeme ve enerji verimi sayesinde sodyum perborat üretiminin çevre üzerindeki etkisinin en aza indirilmesi.

Örnek tesisler

Hönningen, Almanya'daki sodyum perborat tesisi. Althofen, Avusturya'daki sodyum perborat tesisi.

Referans literatür

[44, UBA- Almanya, 2001], [63, CEFIC-PEROKSİGENLER PERBORAT Alt Grubu, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.14.5 Sodyum Perborat Üretimi için Mevcut En İyi Teknikler

Mevcut En İyi Teknikleri (MET) Bölümü ve içeriğinin anlaşılması için genel bilgiler Bölüm 7.1.5.'te yer almaktadır.

Sodyum perborat mevcut durumda AB'de ıslak kimyasal prosesle üretilmektedir, bu yöntemde bor cevheri sodyum hidroksit ile reaksiyona girer ve reaksiyon sonucunda metaborat çözeltisi oluşur, oluşan bu çözelti daha sonra hidrojen peroksit ile reaksiyona girerek sodyum perborat tetrahidrat $\text{NaBO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (PBS4) elde edilir. Daha az önemli diğer ürün, sodyum perborat tetrahidratı (PBS4) kurutarak elde edilen sodyum perborat monohidrat $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (PBS1)'dir.

Farklı yerlerde geliştirilen tekniklerin ve saf hammaddelerin kullanılmasıyla birlikte benzer performansa sahip olan ve sodyum perborat üretimi için MET'yi temsil eden tamamlanmış prosesler ortaya çıkmıştır.

Sodyum perborat tetrahidrat üretimi için MET:

1. Yüksek saflıkta, bor içeriği yüksek hammadde, tercihen üretilen bir ton sodyum perborat tetrahidrat (PBS4) başına 470- 520 kg boraks pentahidrat (en az %46 B_2O_3 içeriğine sahip) kullanarak toprağa boşaltılan katı atık miktarının azaltılması (bkz. Bölüm 7.14.3.1 ve 7.14.4.1).
2. Prosesi 60- 95 °C işletme aralığının düşük değerlerinde gerçekleştirerek sodyum metaborat çözeltisinin üretiminde enerji tasarrufu sağlanması (bkz. Bölüm 7.14.4.2).
3. Sodyum metaborat çözeltisini saflaştırarak, fazla ana likör miktarını azaltarak ve proseste su dengesini optimize ederek suya salınan bor bileşiği emisyonlarını üretilen bir ton sodyum perborat tetrahidrat (PBS4) başına 0,35-5 kg B altında bir seviyeye düşürülmesi- bkz. Bölüm 7.14.3.2.5, 7.14.3.3.2, 7.14.4.3 ve 7.14.4.7.

Not:

Suya salınan bor emisyonlarını düşük (13-17 g B/ton PBS4) olduğu bildirilmiştir- bkz. Bölüm 7.14.3.3.2 ve 7.14.4.7. Ancak, suya salınan bor emisyonları azaldıkça prosesteki toplam enerji tüketimi artmaktadır- bkz. Bölüm 7.14.3.2.5.

4. Prosesin genel malzeme ve enerji verimini artırmak için soğutma sistemi veya vakumlu buharlaştırma sistemi kullanarak sodyum perborat tetrahidratın (PBS4) kristalizasyonu sonucu oluşan ana likör hacminin veya konsantrasyonunun azaltılması (Bkz. Bölüm 7.14.3.3.2, 7.14.4.4 ve 7.14.4.7).
5. Sonraki PBS4 kurutma aşamasında enerji tasarrufu sağlamak için PBS4 kristallerinin özelliklerine uygun etkili bir santrifüj sistemi kullanarak ıslak kekteki artık nemin %3-10'a düşürülmesi (bkz. Bölüm 7.14.2.2.1 ve 7.14.4.5).
6. Özellikle ıslak proses aşamasında ve PBS4 kurutma aşamasında proses parametrelerini optimize ederek proses kullanılan toplam enerjinin üretilen bir ton sodyum perborat tetrahidrat (PBS4) başına 1,5-3,7 GJ aralığında tutulması (bkz. Bölüm 7.14.3.2.5, ve Bölüm 7.14.4.1 - 7.14.4.7).

Not:

Proseste toplam enerji tüketimi ne kadar düşükse suya salınan bor emisyonları o kadar yüksek olur ve toplam enerji tüketimi ne kadar yüksekse suya salınan bor emisyonları ise o kadar düşük olur- bkz. Bölüm 7.14.3.2.5 ve 7.14.4.7.

7. Torba filtreler veya ıslak yıkayıcılar kullanarak sodyum perborat tetrahidratın (PBS4) kurutulması ve soğutulması sonucu havaya salınan toz emisyonlarının çıkış havasında 5-20 mg/Nm³'e düşürülmesi. Islak yıkayıcıların aralığın üst değerlerinde çalıştırılması (bkz. Bölüm 7.14.3.3.1 ve 7.14.4.6).

Sodyum perborat monohidrat üretimi için MET:

1. Özellikle sodyum perborat monohidrat (PBS1) akışkan yataklı kurutma aşamasında proses parametrelerini optimize ederek prosesteki toplam enerji kullanımının üretilen bir ton sodyum perborat monohidrat (PBS1) (bor cevherinden başladığında) için 4,0-9,4 GJ/t PBS4 eşdeğeri aralığında, üretilen bir ton PBS1 (PBS4'ten başladığında) için 2,5-5,7 GJ/t PBS1 eşdeğeri aralığında tutulması - bkz. Bölüm 7.14.3.2.5, 7.14.4.6 ve 7.14.4.7.

Not:

PBS4'ü PBS1'e dönüştürmek için kullanılan enerji 2,5- 5,7 GJ/t PBS4 eşdeğeri aralığındadır, yani bir ton PBS1 ürünü başına enerji tüketimi 4,0-9,1 GJ aralığındadır.

2. Torba filtreler veya ıslak yıkayıcılar kullanarak sodyum perborat monohidratın (PBS1) kurutulması ve soğutulması sonucu havaya salınan toz emisyonlarının çıkış havasında 5-20 mg/Nm³'e düşürülmesi. Islak yıkayıcıların aralığın üst değerlerinde çalıştırılması (bkz. Bölüm 7.14.3.3.1 ve 7.14.4.6).

7.15 Sodyum perkarbonat

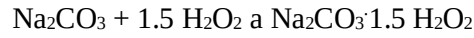
7.15.1 Genel bilgiler

7.15.1.1 Giriş

Gerçek bir perokso bileşiği olan sodyum perboratın aksine sodyum perkarbonat yalnızca bir perhidrattır ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$). Akışkan yatakta 'kuru' proses ve bir çözelti içinde gerçekleşen, son ürünün soğutmayla ayrıldığı 'ıslak' proses kullanılarak üretilir [48, W. Buchner ve ark., 1989].

Sodyum perborat ile benzer şekilde sodyum perkarbonat olarak adlandırılan sodyum karbonat perhidrat [48, W. Buchner ve ark., 1989] sodyum perborat gibi kuru ev tipi deterjanlarda ağartıcı olarak kullanılır [6, CEFIC, 2002].

Sodyum perkarbonat, sodyum karbonatın hidrojen peroksit ile reaksiyonu sonucu elde edilir:



Bu reaksiyon iki temel proses tipi kullanılarak gerçekleştirilir:

- Bunlardan birincisi kristalizasyon prosesidir, bu proseste sodyum karbonat çözeltisi ve hidrojen peroksit düşük sıcaklıkta reaksiyona girer ve bunun sonucunda sodyum perkarbonat kristalleri çöker, ana likörden ayrılır, yıkanır ve kurutulur. Ana likör soda külünü çözdürme ve saflaştırma adımına geri döndürülebilir, bu durumda proseste neredeyse hiç atık suyu oluşmaz.
- İkincisi ise reaktanların yenilenmiş bir sodyum perkarbonat kristalleri yatağına püskürtüldüğü püskürtme prosesidir. Sıcak havayla akışkanlaştırma, su buharlaşırken katı yatağının hareket halinde tutmanın bir yoludur. Proseste neredeyse hiç atık su oluşmaz.

Her durumda, depolama ve nakliye öncesinde sodyum perkarbonatın kararlı hale getirilmesi gerekir.

Hava emisyonları, kurutucudan çıkan havayı (kristalizasyon prosesi) veya püskürtmeli granülatörden çıkan havayı (püskürtme prosesi) ve ayrıca işleme sırasındaki kayıpları içerir. Ana kirlenici, sodyum karbonat/perkarbonat tozudur. Özellikle püskürtme prosesinde çok az miktarda su emisyonuyla karşılaşılır.

Çok az miktarda katı atık oluşur: atıklar arasında metal (ör. demir) hidroksitler bulunur, püskürtmeli granülasyon prosesi uygulanırsa sodyum perkarbonatın kararlılığını artırmak için bunun soda külünden uzaklaştırılması gerekir.

7.15.1.2 Üretimin tarihçesi

Sodyum perkarbonat ilk olarak 1899 yılında hazırlanmıştır ancak, benzer yapıya sahip fakat daha kararlı oksijen taşıyıcı sodyum perborat 20. yüzyılın başında yeni 'ağır hizmet tipi' toz deterjanlarda tercih edilen ağartıcı madde haline geldiğinden 15 yıldan uzun bir süre endüstriyel olarak üretilmemiştir.

Bununla birlikte, birinci dünya savaşı sırasında Almanya bor mineralleri tedarikini kestiğinde sodyum perborat yerine kullanılacak sodyum perboratın ilk endüstriyel üretimi başlamıştır. Aynı şey ikinci dünya savaşında da olmuştur ancak bundan onlarca yıl sonra sodyum perkarbonat ağırlıklı olarak diş temizleyiciler ve leke çıkarıcılar için kullanılan özel bir ürüne dönüşmüştür.

1990'lı yılların başlarında performans ve çevre ile ilgili hususların etkisiyle sektör, sodyum perkarbonatın kararlılığını artırarak (özellikle kaplama teknikleri aracılığıyla) deterjan ve temizleyicilerde kullanıma uygun hale getirmeye yönelik çalışmalara ağırlık vermiştir.

2004 yılında sodyum perkarbonatın sodyum perboratın pazar payını giderek ele geçirdiği bir geçiş dönemi başlamıştır. Çeşitli Avrupa ülkelerinde önemli üretim kapasiteleri tesis edilmiştir [57, CEFIC-PEROKSİGENLER, 2004]

7.15.1.3 Üretim prosesleri

Sodyum perkarbonat üretmek için kullanılan iki ana proses vardır ('kristalizasyon' prosesi ve 'püskürtme-granülasyon' prosesi) ve bunların her ikisinde de hammadde olarak sodyum karbonat ve hidrojen peroksit kullanılır [57, CEFIC-PEROKSİGENLER, 2004]. Bu prosesler Bölüm 7.15.2'de daha ayrıntılı açıklanmaktadır. Uygulamaların çoğunda istenen kararlılığa ulaşmak için prostesten çıkan bazik sodyum perkabonat ikinci bir üretim adımından (kaplama) geçirilmek zorundadır.

7.15.1.4 Endüstriyel sektörlerde kullanımları

Sodyum perkarbonat, çamaşır tozları, bulaşık tozları ve tabletlerinde ve ayrıca diş temizleyicilerde ve kozmetik ürünlerde ağartıcı madde olarak kullanılır.

2003 yılında tahmini kullanım yüzdeleri Tablo 7.84'te verilmektedir.

Kullanım	Kullanım yüzdesi
Çamaşır deterjanları (ağır hizmet tipi tozlar), ağartıcı madde, leke çıkarıcı	>90
Bulaşık makinesi ürünleri (otomatik bulaşık makinesi tozu)	>5
Ağartıcı maddeler (diş temizleyiciler, kozmetik ürünler)	<1

Tablo 7.84: 2003 yılındaki sodyum perkarbonat kullanımı
[57, CEFIC-PEROKSİGENLER, 2004]

7.15.1.5 Üretim kapasitesi

Avrupa Birliğindeki üretim kapasitesi (yeni Üye Devletlerin kapasiteleri dahil) 2003 yılında yaklaşık 500 kt idi.

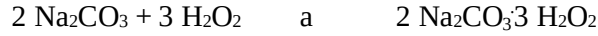
2006 yılında aşağıdaki ülkelerden her birinde bir üretim tesisi vardı: Avusturya, Belçika, Almanya, Polonya, Slovenya ve İspanya. En karakteristik örnek sodyum perkarbonat tesisleri, Hönnigen, Almanya'daki tesis, Treibach-Althofen, Avusturya'daki tesis ve Bussi, İtalya'daki tesislerdir.

7.15.1.6 Sosyo ekonomik hususlar

Sodyum perkarbonat, tüketici kullanımına yönelik ağır hizmet tipi toz deterjanlar ve bulaşık maddeleri için olağanüstü çevre dostu ağartıcı madde olarak kabul edilir.

7.15.2 Kullanılan endüstriyel prosesler**7.15.2.1 Proses kimyası**

Sodyum perkarbonat, sodyum karbonat ile hidrojen peroksitin aşağıdaki reaksiyon denklemine göre reaksiyona girmesiyle oluşur, reaksiyon sonunda ilave ürün olarak sodyum karbonat perhidrat oluşur:



Uygulama alanına bağlı olarak sodyum perkarbonat, ürünü daha kararlı hale getirmek için yardımcı maddelerle kaplanabilir.

7.15.2.2 Üretim prosesleri

Bu bölümde sodyum perkarbonat üretimi için iki temel teknoloji olan kristalizasyon prosesi ve püskürtme-granülasyon prosesi en gelişmiş prosesler olarak tanımlanmaktadır [57, CEFIC-PEROKSİGENLER, 2004].

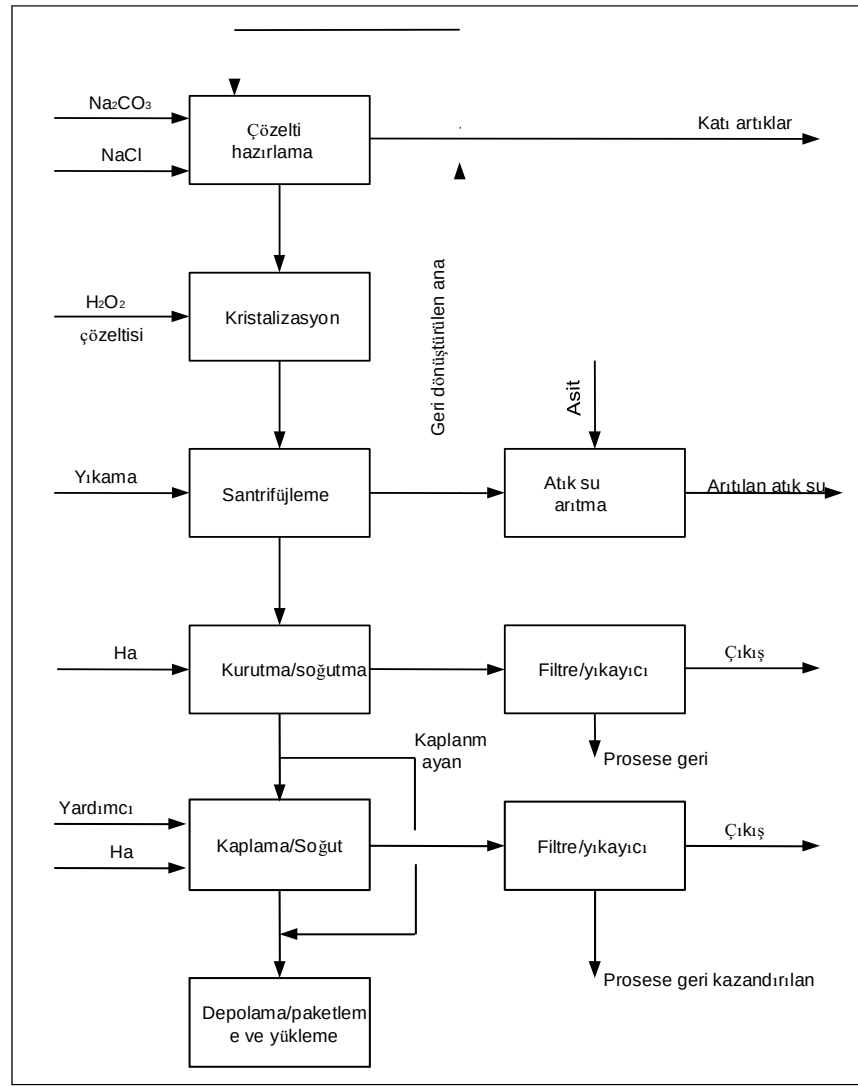
Prosesler çevresel açıdan benzer olsa da bazik sodyum perkarbonatı üretmek için kullanılan teknoloji bakımından farklıdır. Bu nedenle iki yönteme ait üretim prosesleri aşağıdaki bölümlerde ayrı ayrı açıklanmıştır.

Sodyum perkarbonatı kaplama prosesi, bazik sodyum perkarbonatın üretilme şekline bağlı değildir ve bu nedenle ayrı bir bölümde açıklanmıştır.

7.15.2.2.1 Kristalizasyon prosesi

Bu proses, sodyum karbonat çözeltisinin hidrojen peroksit ile reaksiyona sokularak reaksiyon sonunda oluşan sodyum karbonat perhidratın ana likörden santrifüj yoluyla ayrıldığı klasik ıslak kimyasal yöntemdir [57, CEFIC-PEROKSİGENLER, 2004].

Kristalizasyon prosesiyle sodyum perkarbonat üretim prosesi Şekil 7.42'deki akış şemasında gösterilmektedir.



Şekil 7.42: Kristalizasyon prosesiyle sodyum perkarbonat üretimi [57, CEFIC-PEROKSİGENLER, 2004]

Bu prosesin ilk adımı, kristal ayırma adımından gelen geri dönuştürülmüş ana liköre sodyum karbonat ve tuzun (sodyum klorür veya diğer sodyum tuzları) eklendiği çözelti hazırlama işlemidir. Bu proses adımı sürekli veya kesikli şekilde yapılabilir. Karbonat/tuz çözeltisi, bazı durumlarda dekantasyon veya filtreleme ile kısmen uzaklaştırılan az miktarda çözünmeyen maddeler içerebilir. Bazı durumlarda çözünmeyen maddelerin daha iyi ayrılmasını sağlamak için flokülasyon yardımcıları kullanılır. Günümüzde kullanılan sodyum karbonat yüksek kalitede olduğundan filtreleme artıklarının miktarı oldukça düşüktür.

Bu çözelti kristalleştiriciye beslenir, burada hidrojen peroksit çözeltisiyle reaksiyona girer ve reaksiyon sonunda sodyum perkarbonat kristalleri oluşur (reaksiyon denklemine bakın). Hidrojen peroksit konsantrasyonu genellikle %40-70 arasındadır. Reaksiyon ısısını uzaklaştırmak ve sodyum perkarbonatın çözünürlüğünü azaltmak için kristalleştirici soğutulmalıdır.

Ana hammaddelerin eklenmesine ek olarak üretilen sodyum perboratın kararlı hale getirilmesi gibi farklı amaçlar için eklenen çok sayıda çeşitli yardımcı madde vardır. Tüm bunların minimum potansiyel çevresel etkiye sahip olduğu kabul edilir.

Sodyum perkarbonat kristalleri santrifüjlerde ana sıvıdan ayrılır. Ana likör depolama tanklarında toplanır ve prosese geri döndürülür. Ana likörün fazlası hammaddelerde bulunan az miktardaki kirleticileri uzaklaştırmak için kullanılabilir. Arıtma sonrasında ana likörün fazlası kanalizasyon sistemine boşaltılır. Sodyum perkarbonat kristallerinin santrifüjlenebilme kabiliyetini artırmak için santrifüj adımı yıkama adımı eklenebilir.

Ayrılan sodyum perkarbonat kristalleri yaklaşık %5-15 oranında artık nem içeriğine sahiptir. Bu nem kurutma bölümünde uzaklaştırılır. Kullanılan kurutucular genellikle akışkan yataklı tiptedir. Kurutma havası, buhar, elektrik enerjisi veya gazla ısıtılabilir.

Atmosfere salınmadan önce kurutucudan çıkan çıkış gazı ıslak yıkayıcı veya torba filtreden geçirilir. Islak yıkayıcı ana likörle çalışır, ana likör prosese geri döndürülür. Torba filtreden toplanan ince parçalar da proses geri kazandırılır.

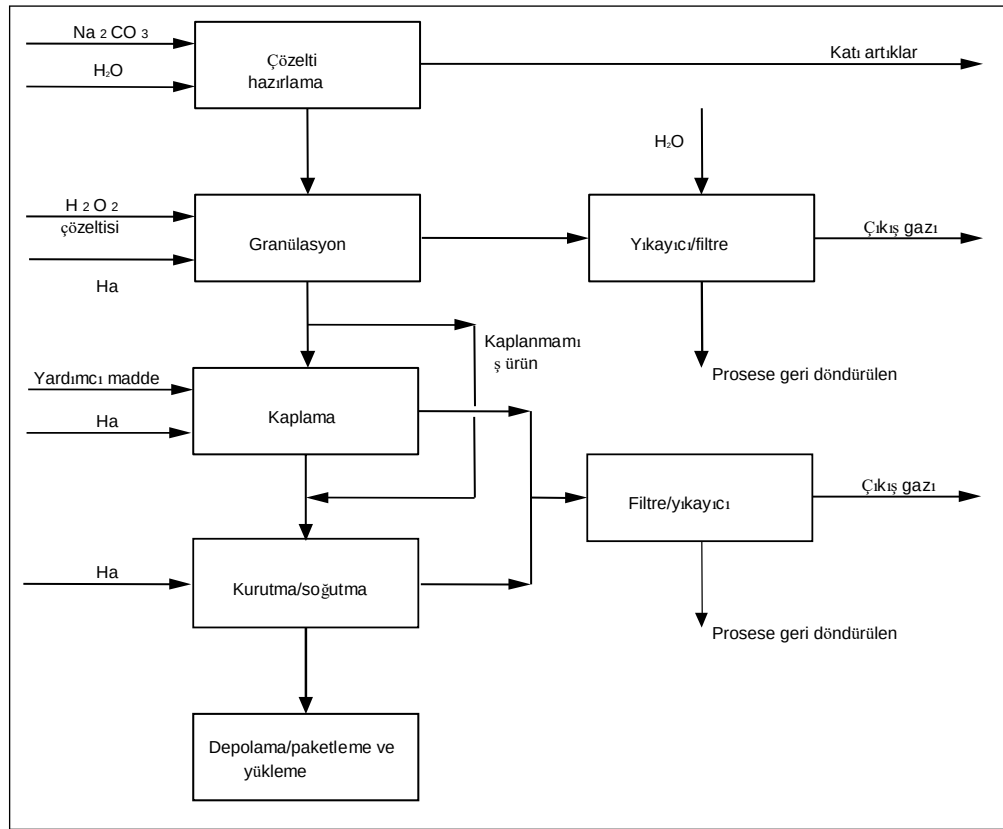
Gerekirse kuru sodyum perkarbonat soğutulur. Soğutucudan çıkan çıkış gazı çıkış gazı yıkayıcı veya torba filtreyle temizlenir ve gerekirse sodyum perkarbonat depolanmadan önce ince ve iri parçacıkları uzaklaştırmak için elekten geçirilir.

7.15.2.2.2 Püskürtme-granülasyon prosesi

Bu proseste ince sodyum karbonat çekirdekleri, hidrojen peroksit ve sodyum karbonat çözeltisi püskürtülen sıcak akışkan yatağa getirilir. Suyun sürekli buharlaşması ve bileşenler arasındaki reaksiyon sonucunda çekirdekler istenen boyuta ulaşana kadar büyür ve ardından prosesden çıkarılır [57, CEFIC-PEROKSİGENLER, 2004].

Püskürtme-granülasyon prosesiyle sodyum perkarbonat üretimi, yukarıdaki reaksiyon denklemine göre gerçekleşen tek adımlı bir prosestir. Akışkan yataklı reaktörde sodyum karbonat çözeltisi H_2O_2 çözeltisiyle birlikte çekirdek kristallerinin üzerine püskürtülür, böylece sodyum perkarbonat granülleri oluşur. Sonraki isteğe bağlı proses adımı perkarbonat granülleri özel yardımcı maddelerle kaplanabilir.

Tipik püskürtme-granülasyon üretim prosesi Şekil 7.43'teki akış şemasında gösterilmektedir.



Şekil 7.43: Püskürtme-granülasyon prosesiyle sodyum perkarbonat üretimi [57, CEFIC-PEROKSİJENLER, 2004]

Sodyum karbonat, depolama silosundan sodyum karbonat çözeltisi hazırlama tankına beslenir. Sodyum karbonat, yıkayıcı veya filtre bölümlerinden geri kazanılan malzemeye birlikte su eklenerek çözündürülür. Bu proses adımı sürekli veya kesikli şekilde yapılabilir.

Sodyum karbonat çözeltisi, bazı durumlarda dekantasyon veya filtreleme ile kısmen uzaklaştırılan az miktarda çözünmeyen maddeler içerebilir. Bazı durumlarda çözünmeyen maddelerin daha iyi ayrılmasını sağlamak için flokülasyon yardımcıları kullanılır. Günümüzde kullanılan hammadde yüksek kalitede olduğundan filtreleme artıklarının miktarı oldukça düşüktür.

Sodyum karbonat çözeltisi hazırlama işlemi ekzotermik bir prosestir. Sıcaklık arttığından dolayı sonraki proses adımı için bu çözeltiyi ısıtmaya gerek yoktur.

Akışkan yataklı granülatörde sodyum çözeltisi ve H₂O₂ çözeltisi, küçük perkarbonat çekirdeği kristallerine eş zamanlı püskürtülerek istenen boyutta granüller elde edilir. Hammadde çözeltilerinden gelen su sıcak aracılığıyla uzaklaştırılır. Kurutma havası, buhar, elektrik enerjisi veya gazla ısıtılabilir.

Ana hammaddelerin eklenmesine ek olarak sodyum perkarbonat ürününün kararlı hale getirilmesi gibi farklı amaçlar için eklenen çok sayıda çeşitli yardımcı madde vardır. Tüm bunların minimum potansiyel çevresel etkiye sahip olduğu kabul edilir.

Atmosfere salınmadan önce akışkan yataklı granülatörden çıkan çıkış gazı ıslak yıkayıcı veya torba filtreden geçirilir. Islak yıkayıcı suyla çalışır, burada kullanılan su yıkayıcı çözeltisini oluşturur ve sodyum karbonat çözeltisi hazırlama adımına geri döndürülür. Torba filtreden çıkan ince parçalar da proses geri kazandırılır.

Gerekirse kuru sodyum perkarbonat soğutulur. Soğutucudan çıkan çıkış gazı, çıkış gazı yıkayıcı veya torba filtreyle temizlenir ve gerekirse proses geri gönderilen ince ve iri parçacıkları uzaklaştırmak için sodyum perkarbonat granülleri elekten geçirilir.

7.15.2.2.3 Kaplama prosesi

Bu proseste kristallere veya granüllere yardımcı maddelerin sulu çözeltisi püskürtülür ve bunlar akışkan yataklı kurutucuda kurutulur. Suyu sürekli buharlaştırarak belirli bir kalınlığa kadar bir katman oluşturulur ve sonrasında parçacıklar kurutulurak nihai kaplı ürün elde edilir.

Sodyum perkarbonatın depolanma kararlılığı genellikle kristalizasyon ve püskürtme-granülasyon proseslerinde stabilizatörler eklenerek artırılır. Kararlı hale getirmenin başka bir şekli de sodyum perkarbonat granüllerinin farklı yardımcı maddelerle kaplanmasıdır (Şekil 7.42 ve Şekil 7.43'teki akış şemalarına bakın).

Normalde kaplama işlemi akışkan yataklı kaplama cihazında gerçekleşir. Kurutma havası, buhar, elektrik enerjisi veya gazla ısıtılabilir.

Atmosfere salınmadan önce kurutucudan çıkan çıkış gazı ıslak yıkayıcı veya torba filtreden geçirilir. Islak yıkayıcı ana likörle çalışır, ana likör proses geri döndürülür. Torba filtreden toplanan ince parçalar da proses geri kazandırılır.

Gerekirse kuru kaplı sodyum perkarbonat soğutulur. Soğutucudan çıkan çıkış gazı çıkış gazı yıkayıcı veya torba filtreyle temizlenir ve gerekirse kaplı sodyum perkarbonat depolanmadan önce ince ve iri parçacıkları uzaklaştırmak için elekten geçirilir.

7.15.3 Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri

7.15.3.1 Hammaddeler

Sodyum perkarbonat üretiminde kullanılan ana hammaddeler şunlardır:

- Sodyum karbonat
- Hidrojen peroksit
- Sodyum tuzu (ör. sodyum klorür, sodyum sülfat).

Sodyum karbonat doğal soda külü olabilir veya Solvay prosesiyle üretilebilir.

Hidrojen peroksit antrakinin prosesiyle üretilir.

Tablo 7.85'te bir ton sodyum perkarbonat başına ana hammadde tüketimi gösterilmektedir. Bunlar iki proses için benzerdir, tek fark kristalizasyon prosesinde tuz tüketilmesidir.

Sodyum perkarbonatın ana hammaddeleri	Birim	Tüketim Min./maks.
Sodyum karbonat	kg/t sodyum perkarbonat nihai ürünü	573/720
Hidrojen peroksit	kg %100/t sodyum perkarbonat nihai ürünü	310/485
Tuz	kg/t sodyum perkarbonat nihai ürünü	29/150

Tablo 7.85: Sodyum perkarbonat üretiminde ana hammaddelerin tüketimi [57, CEFIC-PEROKSİGENLER, 2004]

7.15.3.2 Altyapı hizmetleri

7.15.3.2.1 Isıl ortam (buhar ve doğal gaz)

Sodyum perkarbonat üretim prosesinde buhar ve/veya doğal gaz önemli enerji aktarım ortamlarıdır. Isı enerjisi, ana likörü ısıtmak, kristalleştiricilerden çıkan reaktifleri kaynatmak ve püskürtme-granülasyon prosesinde kullanılan havayı ısıtmak için kullanılır. Ayrıca sodyum perkarbonatın kurutulmasında ve kaplama prosesinde de kullanılır.

7.15.3.2.2 Soğutma ortamı

Sodyum perkarbonat üretimindeki bazı adımlarda soğutma gerekir. Soğutmaya genellikle kristalizasyon prosesinde ihtiyaç olur (reaksiyon ısısını uzaklaştırmak için). Normalde soğutma ortamı olarak su kullanılır. Kapalı soğutma sisteminde glikol ve su karışımı veya tuzlu su çözeltisi gibi başka soğutma ortamları kullanılabilir. Kapalı soğutma sistemi, soğutma kulelerinin veya soğutma ekipmanlarının kullanılmasını gerektirir. Açık soğutma sistemlerinde farklı kaynaklardan gelen temiz su kullanılır.

7.15.3.2.3 Elektrik enerjisi

Soğutma sistemi, pompa, santrifüj, üfleyici, ısıtıcı gibi farklı proses sistemlerini çalıştırmak için elektrik enerjisi gerekir.

7.15.3.2.4 Toplam enerji tüketimi

Sodyum perkarbonat üretiminde toplam enerji tüketimi, kristalizasyon prosesi kullanılırsa bir ton sodyum perkarbonat nihai ürünü başına 2 GJ ve 12,6 GJ arasındadır, püskürtme-granülasyon prosesi kullanılırsa bir ton sodyum perkarbonat nihai ürünü başına 12,6 GJ'ye kadar çıkmaktadır.

Kristalizasyon yöntemiyle sodyum perkarbonat üretiminde enerji tüketimi ana likörle birlikte suya boşaltılan sodyum tuzlarının emisyonuyla bağlantılıdır ve bu nedenle bir ton sodyum perkarbonat nihai ürünü başına 2 GJ ila 12,6 GJ arasında geniş bir aralıkta değişmektedir [85, EIPPCB, 2004-2005].

Bu yöntemde enerji tüketimi 2- 4 GJ/t PCS ürünü kadar düşükse sodyum tuzlarının emisyonu bir ton PCS ürünü başına 80 kg'ın altındadır, enerji tüketimi 12,6 GJ/t PCS ürünü kadar yüksekse sodyum tuzlarının emisyonu bir ton PCS ürünü başına 10 kg'ın altına düşebilir [85, EIPPCB, 2004-2005].

Püskürtme-granülasyon yöntemiyle (neredeyse susuz proses) sodyum perkarbonat üretiminde enerji tüketimi bir ton PCS ürünü başına 12,6 GJ'ye kadar çıkarken sodyum tuzlarının emisyonu 10 kg/t PCS ürünü seviyesinde tutulabilir [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.15.3.3 Emisyonlar

7.15.3.3.1 Toz emisyonları

Toz emisyonları ağırlıklı olarak sodyum perkarbonat üretiminin püskürtme-granülasyon, kurutma ve kaplama bölümlerinde oluşur. Kurutuculardan çıkan egzoz havası torba filtreler veya ıslak yıkayıcılar aracılığıyla temizlenir. Bu şekilde atmosfere salınan havadaki toz içeriği büyük ölçüde azaltılır. Ek olarak, taşıma, paketlenme ve yükleme sırasında tozu azaltmak için filtreler veya yıkayıcılar kullanılır. Toz emisyonu seviyesi bir ton sodyum perkarbonat nihai ürünü başına 0,62 kg'a kadar çıkar [57, CEFIC-PEROKSİGENLER, 2004].

Avusturya'daki tesiste torba filtreler kullanıldığında 5 mg/Nm³'ün altında sodyum perkarbonat toz emisyonu seviyelerine ulaşıldığı bildirilmiştir. CEFIC PCS Alt Grubu, torba filtre veya ıslak yıkayıcı gibi tekniklerle ulaşılabilen toz emisyonu seviyesinin 20 mg/Nm³'ün altında olduğunu kabul eder [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.15.3.3.2 Su emisyonları

Su emisyonu kaynakları santrifüj adımımdan gelen fazla ana likör ve temizleme suyudur. Ana likörün büyük bölümü geri kazanılırken küçük bir bölümü ise arıtılarak tahliye edilir. Ana likörde sodyum tuzları bulunur. Açık sistemden gelen soğutma suyu arıtılan ana likörle birlikte tahliye edilebilir. Suyu salınan sodyum tuzları emisyonu bir ton sodyum perkarbonat nihai ürünü başına 80 kg'a kadar çıkmaktadır ve proses yöntemine ve eklenen ve proseste buharlaşan su miktarına bağlıdır [57, CEFIC- PEROKSİJENLER, 2004].

Kristalizasyon yöntemiyle sodyum perkarbonat üretiminde suya salınan sodyum tuzları emisyonu bir ton sodyum perkarbonat ürünü başına <10-80 kg Na aralığında değişmektedir ve atık su arıtma ünitesine gönderilen ve ardından suya boşaltılan ana likör miktarına bağlıdır [85, EIPPCB, 2004-2005]. Suyu boşaltılan ana likör fazlalığı ne kadar düşükse suya salınan sodyum tuzu emisyonu o kadar düşük olur ancak bu durumda ana likörden gelen suyun buharlaştırılması için gereken enerji de artar- bkz. Bölüm 7.15.3.2.4 .

Püskürtme-granülasyon prosesiyle sodyum perkarbonat üretiminde suya salınan sodyum tuzu miktarı bir ton sodyum ürünü başına 10 kg'ın altındadır [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.15.4 Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler

Giriş: Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler – bkz. Bölüm 7.1.4

Sodyum perkarbonat üretimi için MET belirlenirken göz önüne alınacak tekniklerin analizinde çözdürme, kristalizasyon ve santrifüj, granülasyon, kurutma ve soğutma için Bölüm 7.15.2,'de belirtilen proses adımlarının ve Bölüm 7.15.3.1'de belirtilen saf hammaddelerin kullanılması dikkate alınmıştır [57, CEFIC- PEROKSİJENLER, 2004]. Sektörde farklı bölgelerde yıllardır uygulamalı teknikler seçilip geliştirilmiştir ve bunun sonucunda tamamlanmış prosesler endüstriyel ölçekte uygulanmıştır. 2004 yılında kurulu ekipmanın %90'ından fazlası 10 yaştan altındaydı, bu da proseslerin güncel çevresel uygulamaları yansıttığı anlamına gelmektedir [57, CEFIC- PEROKSİJENLER, 2004]. Özellikle çevre konusunda ilave iyileştirmeler, proseste yapılabilecek başlıca ince ayarlar olup emisyonlarda önemli değişiklikler oluşturmaları beklenmektedir.

7.15.4.1 Sodyum perkarbonat üretiminde kullanılan hammaddeler**Tanım**

Teknik dereceli sodyum karbonatın saflığı son yıllarda artırılmış ve bu sayede çözelti hazırlama adımdan çıkan katı artıkların emisyonu önemli ölçüde azaltılmıştır. Ancak, sodyum karbonat çok az miktarda çözünmeyen madde içerir ve üretilen sodyum perkarbonatın kararlılığını artırmak için sodyum karbonat çözeltisi daha da saflaştırılabilir. Saflaştırma adımda az miktarda katkı maddesi kullanılır, bu da çökeltilere neden olur. Bu çökeltiler sodyum karbonatta bulunan çözünmeyen maddelerle birlikte dekantasyon veya filtreleme yoluyla uzaklaştırılabilir. Kullanılan sodyum karbonat yüksek saflıkta olduğundan ayırma adımdan çıkan atık miktarı minimumda tutulur.

Hidrojen peroksit için en önemli husus, genellikle %40-70 arasında değişen konsantrasyonudur. H₂O₂ konsantrasyonu ne kadar yüksekse proseste o kadar az su eklenir, böylece fazla ana likör miktarı ve ayrıca ana likörle sodyum tuzu kaybı azalır.

Elde edilen çevresel faydalar

Saflaştırılmış sodyum karbonat çözeltisi ve derişik H_2O_2 başta olmak üzere sodyum perkarbonat üretiminde saf hammadde kullanılması ana likör miktarını en aza indirmeye ve proses kullanılan enerji miktarını azaltmaya yardımcı olur. Saf hammadde kullanıldığında katı artık miktarı da azalır.

Çapraz ortam etkileri

Yüksek konsantrasyonlu hidrojen peroksit üretmek daha fazla enerji gerektirir. Hammaddelerle birlikte giren çözünmeyen maddeler prosteden katı artık olarak uzaklaştırılır.

İşletim verileri

Sodyum perkarbonat üretimi, ana hammadde olarak soda külü ve hidrojen peroksit kullanılan püskürtme-granülasyon ve kristalizasyon proses yöntemlerine göre üretilir- bkz. Tablo 7.85 ve ayrıca Şekil 7.42 ve Şekil 7.43. Sodyum karbonat çözeltisi, sodyum klorür ve geri dönüştürülen ana likörde bulunan çözünmeyen maddeler dekantasyon/filtreleme yoluyla katı artık olarak prosteden uzaklaştırılır. Giren H_2O_2 konsantrasyonu genellikle %40-70 arasındadır.

Uygulanabilirlik

Kristalizasyon ve püskürtme-granülasyon prosesi yöntemleriyle sodyum perkarbonat üreten tesislerde uygulanabilir.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç

Proseste yüksek malzeme ve enerji verimi sayesinde sodyum perkarbonat üretiminin çevre üzerindeki etkisinin en aza indirilmesi. Üründe daha yüksek kararlılık.

Örnek tesisler

Hönningen, Almanya'daki sodyum perkarbonat tesisi.

Bussi, İtalya'daki sodyum perkarbonat tesisi.

Althofen, Avusturya'daki sodyum perkarbonat tesisi.

Referans literatür

[57, CEFIC-PEROKSİGENLER, 2004].

7.15.4.2 Sodyum perkarbonat üretiminde enerji tüketimiTanım

Kristalizasyon proesesinde sodyum perkarbonatın çözünürlüğünü azaltmak amacıyla reaksiyon ısını uzaklaştırmak ve sıcaklığı düşürmek için kristalleştirici soğutulur. Ardından kristaller santrifüjde ayrılır ve santrifüj ıslak kekinde düşük yüzey nemine ulaşmak avantaj sağlar. Islak kekte nem içeriği düşükse sodyum perkarbonat kurutma adımı için enerji girdisi daha az olur.

Ancak, kristalizasyon yönteminde enerji tüketimi 2-4 GJ/t PCS ürünü aralığında olduğunda sodyum tuzlarının emisyonunun 80 kg Na/t PCS ürünü kadar yüksek bir seviyeye çıktığı unutulmamalıdır. Suya salınan sodyum tuzu miktarını <10 kg Na/t PCS ürünü seviyesine çekmek için çok daha fazla enerji (12,6 GJ/t PCS ürünü) tüketmek gerekir.

Püskürtme-granülasyon prosesinde hem sodyum karbonat ve hidrojen peroksit çözeltilerinden gelen su granulatörde buharlaştırılmalıdır, bu da granülasyon ve kurutma adımlarında daha fazla enerji kullanılmasına neden olur. Bu proses yönteminde toplam enerji tüketimi bir ton PCS ürünü başına 12,6 GJ'ye kadar çıkar.

Elde edilen çevresel faydalar

Kristalizasyon prosesi yönteminin temel özellikleri enerji ihtiyacının daha az olması ve dolayısıyla yakma ürünlerinin çevre üzerindeki doğrudan/dolaylı etkilerinin daha az olmasıdır. Enerji kullanımının daha yüksek olduğu püskürtme-granülasyon prosesi ise neredeyse susuz bir prosestir.

Çapraz ortam etkileri

Santrifüj adımının kullanıldığı kristalizasyon proses yönteminde atık su arıtma ünitesine ihtiyaç vardır bu yüzden enerji tüketimi ve suya salınan sodyum tuzu emisyonlar arasında bir ilişki vardır (enerji kullanımı ne kadar düşükse suya salınan sodyum tuzları emisyonu o kadar yüksektir ve bunun tam tersi de geçerlidir)- bkz. Bölüm 7.15.3.2.4 ve 7.15.3.3.2 .

Püskürtme-granülasyon prosesinde kullanılan ısı ortamına (buhar veya doğal gaz) bağlı olarak yakma ürünlerinin çevre üzerinde doğrudan veya dolaylı bir etkisi vardır.

İşletim verileri

Sodyum perkarborat üretimi, kristalizasyon ve püskürtme-granülasyon proses yöntemlerine göre gerçekleştirilir - bkz. Şekil 7.42 ve Şekil 7.43. Kullanılan prosese bağlı olarak sodyum perkarborat üretiminde toplam enerji tüketimi, bir ton sodyum perkarat nihai ürünü başına 2 GJ ila 12,6 GJ arasındadır (kristalizasyon yöntemi) veya 12,6 GJ'a kadardır (püskürtme-granülasyon yöntemi) - bkz. Bölüm 7.15.3.2.4 ve 7.15.3.3.2.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç

Proseste yüksek enerji verimi sayesinde sodyum perkarbonat üretiminin çevre üzerindeki etkisinin en aza indirilmesi.

Örnek tesisler

Hönningen, Almanya'daki sodyum perkarbonat tesisi.

Bussi, İtalya'daki sodyum perkarbonat tesisi.

Althofen, Avusturya'daki sodyum perkarbonat tesisi.

Referans literatür

[57, CEFIC-PEROKSİGENLER, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.15.4.3 Egzoz havasının saflaştırılması

Tanım

Ortama salınmadan önce toz partiküllerini uzaklaştırmak için gerekli kurutma havası yıkanmalı veya filtrelendirilmelidir. Her iki teknik ayrılan tozun prosese geri dönmesini sağlar.

Elde edilen çevresel faydalar

Çıkış havası temizlendiği ve toz proses geri döndürüldüğü için sodyum perkarbonat ürününü kurutmak için kullanılan havanın tozdan arındırılması çevre üzerinde doğrudan olumlu bir etkiye sahiptir.

Çapraz ortam etkileri

Bu tekniğin uygulanmasının sebep olduğu herhangi bir dezavantaj bildirilmemiştir.

İşletim verileri

Kurutuculardan çıkan egzoz havası torba filtreler veya ıslak yıkayıcılar aracılığıyla temizlenir. Ek olarak, taşıma, paketleme ve yükleme sırasında tozu azaltmak için filtreler veya yıkayıcılar kullanılır. Toz prosese geri döndürülür. Toz emisyonu seviyesi bir ton sodyum perkarbonat nihai ürünü başına 0,62 kg'a kadar çıkar. Avusturya'daki tesiste torba filtreler kullanıldığında 5 mg/Nm³'ün altında sodyum perkarbonat toz emisyonu seviyelerine ulaşıldığı bildirilmiştir.

CEFIC PCS Alt Grubu, torba filtre veya ıslak yıkayıcı gibi tekniklerle ulaşılabilen toz emisyonu seviyesinin 20 mg/Nm³'ün altında olduğunu kabul eder.

Uygulanabilirlik

Sodyum perkarbonat üreten ve akışkan yataklı kurutucular kullanan tesislerde uygulanabilir.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç Çevrenin korunması.

Örnek tesisler

Hönningen, Almanya'daki sodyum perkarbonat tesisi.

Bussi, İtalya'daki sodyum perkarbonat tesisi.

Althofen, Avusturya'daki sodyum perkarbonat tesisi.

Referans literatür

[57, CEFIC-PEROKSİGENLER, 2004], [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.15.4.4 Prosesten çıkan atık su miktarının en aza indirilmesi

Tanım

Kristalizasyon prosesinde santrifüjleme adımından çıkan fazla ana likör miktarı, diğer hususların yanı sıra hidrojen peroksit konsantrasyonuna ve kullanılan yıkama suyuna bağlıdır.

Fazla ana likör miktarı ve buna bağlı sodyum tuzu emisyonu, prosese eklenen su miktarını azaltarak veya prosesten uzaklaştırılan su miktarını artırarak azaltılabilir.

Bu amaçla derişik hidrojen peroksit çözeltisi kullanılabilir, santrifüjleme adımında kullanılan yıkama suyu miktarı azaltılabilir ve fazla ana likördeki su buharlaştırılabilir. Ancak, tüm bu yöntemler, daha fazla miktarda suyun buharlaşması gerekeceğinden enerji tüketiminde artışa neden olacaktır- bkz. Bölüm 7.15.3.2.4 ve 7.15.3.3.2.

Püskürtme-granülasyon prosesinde, fazla ana likör akışı ihmal edilebilir düzeyde olduğundan ve su yalnızca yıkama ve temizlik sırasında oluştuğu için atık su akışı azdır.

Elde edilen çevresel faydalar

Proseste optimum su dengesi sağlandığında sodyum perkarbonat üretiminde oluşan atık su miktarı azalır.

Çapraz ortam etkileri

Ana likör nispeten yüksek miktarda sodyum tuzu içerdiğinden arıtılan atık suyun tahliyesi, sodyum perkarbonat tesisinin yerine bağlı olarak bir takım çevresel etkilere sebep olabilir.

Ancak, tesisten boşaltılan fazla ana likör miktarı ne kadar azsa enerji tüketimi o kadar yüksek olur- bkz. Bölüm 7.15.3.2.4 ve 7.15.3.3.2.

İşletim verileri

Fazla ana likör miktarı veya buharlaştırılması gereken su miktarı azalacağı için prosese eklenen su miktarını azaltmakta fayda vardır. Suyu salınan sodyum tuzları emisyonu bir ton sodyum perkarbonat nihai ürünü başına 10-80 kg arasında değişmektedir ve proses yöntemine ve eklenen ve proseste buharlaşan su miktarına bağlıdır.

Uygulanabilirlik

Bu teknik, sodyum perkarbonat üreten tesislerde, özellikle kristalizasyon proses yönteminin kullanıldığı tesislerde uygulanabilir.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç Çevrenin korunması.

Örnek tesisler

Hönningen, Almanya'daki sodyum perkarbonat tesisi.

Bussi, İtalya'daki sodyum perkarbonat tesisi.

Althofen, Avusturya'daki sodyum perkarbonat tesisi.

Referans literatür

[57, CEFIC-PEROKSİGENLER, 2004].

7.15.5 Sodyum Perkarbonat Üretimi için Mevcut En İyi Teknikler

Mevcut En İyi Teknikleri (MET) Bölümü ve içeriğinin anlaşılması için genel bilgiler Bölüm 7.1.5.'te yer almaktadır.

Sodyum karbonat çözeltisinin %40-70 hidrojen peroksit çözeltisi ile reaksiyonu sonucu elde edilen sodyum perkarbonat ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}_2$) mevcut durumda AB'de ıslak kristalizasyon prosesi kullanılarak ve kuru akışkan yataklı prosesi ile üretilmektedir.

Tesislerin %90'ından fazlası 10 yaşın altındadır ve güncel çevresel uygulamalar kullanmaktadır.

Her iki proses yönteminde ham sodyum perkarbonat ürünü kaplanarak kararlılığı artırılmaktadır. Buna göre, bu proses yöntemlerinin her biri için ayrı ayrı çıkarılan MET sonuçları aşağıdaki gibidir.

Kristalizasyon yöntemiyle sodyum perkarbonat üretimi için MET:

1. Hem geri kazanılan ana likör miktarını hem de prosesteki fazla ana likör miktarını ve suya boşaltılan miktarları azaltmak için olabildiğince derişik (%40-70) hidrojen peroksit çözeltisi kullanarak ve az miktarda yıkama suyu ekleyerek sodyum karbonat çözeltisini saflaştırıp suya salınan sodyum tuzları emisyonu bir ton sodyum perkarbonat ürünü başına 10-80 kg altına düşürülmesi (bkz. Bölüm 7.15.2.2.1, 7.15.3.1, 7.15.3.2.4, 7.15.3.3.2, 7.15.4.1 ve 7.15.4.4).

Not:

Suya salınan sodyum tuzları emisyonu prosesteki enerji tüketimine bağlıdır; suya salınan sodyum tuzu miktarı ne kadar azsa enerji kullanımı o kadar yüksektir.

2. Proseste hem geri kazanılan hem fazla ana likör miktarını azaltarak ve soğutma, santrifüj (%5-15 nem içeriğine kadar) ve akışkan yatakta kurutmayla kristalizasyon işlemlerini optimize ederek bir ton sodyum perkarbonat nihai ürünü başına 2-12,6 GJ arasında olan enerji tüketiminin en aza indirilmesi (bkz. Bölüm 7.15.2.2.1, 7.15.3.2.4, 7.15.3.3.2 ve 7.15.4.2).
3. Torba filtreler veya ıslak yıkayıcılar kullanarak havaya salınan toz emisyonlarının çıkış havasında 5-20 mg/Nm³'e düşürülmesi. Islak yıkayıcıların aralığın üst değerlerinde çalıştırılması (bkz. Bölüm 7.15.3.3.1 ve 7.15.4.3).

Püskürtme-granülasyon yöntemiyle sodyum perkarbonat üretimi için MET:

1. Proses parametrelerini optimize ederek prodesteki enerji tüketiminin bir ton sodyum perkarbonat nihai ürünü başına 2-12,6 GJ aralığında olan enerji tüketiminin en aza indirilmesi. Özellikle akışkan yataklı püskürtme-granülasyon adımı aralığın üst değerlerine ulaşmak daha muhtemeldir- bkz. Bölüm 7.15.2.2.2, 7.15.3.2.4 ve 7.15.4.2.

Not:

Püskürtme-granülasyon prosesinde suya salınan sodyum tuzları emisyonu, bir ton sodyum perkarbonat ürünü başına <10 kg altında tutulabilir.

2. Torba filtreler veya ıslak yıkayıcılar kullanarak havaya salınan toz emisyonlarının çıkış havasında 5-20 mg/Nm³e düşürülmesi. Islak yıkayıcıların aralığın üst değerlerinde çalıştırılması (bkz. Bölüm 7.15.3.3.1 ve 7.15.4.3).

7.16 Sodyum sülfid ve ilgili ürünler

7.16.1 Genel Bilgiler

7.16.1.1 Giriş

Sülfidlerin, bisülfidlerin, metabisülfidlerin ve tiyosülfatların entegre işleme tesislerinde üretildiği durumlarda daha büyük endüstriyel üretim tesislerinin makul şekilde düzenlenmesine dayanan 'sülfid' üretimiyle ilgili genel bilgiler sunulmaktadır. Bu tesislerde yalnızca sodyum tuzları değil aynı zamanda çözelti, kristal ve anhidrit formlarda eşdeğer potasyum ve amonyak bileşikleri de üretilir.

Sodyum sülfid ve ilgili ürünlerle (sodyum hidrojen sülfid (yani sodyum bisülfid) ve sodyum tiyosülfat) ile ilgili bu bölüm, sodyum sülfidin tipik örneği olan katıların ve çözeltilerin üretimi başta olmak üzere inorganik kimyasal maddeler endüstrisindeki faaliyetlerle ilgilidir. Bunlar genellikle kükürt dioksitin kuvvetli baz çözeltisiyle reaksiyona girmesiyle veya benzer bir alt prosesle oluşan maddelerdir. Bu bölüm boyunca bu ürün ailesinden 'sülfidler' olarak bahsedilecektir [61, Entec UK Limited, 2004].

Burada belirtilen sülfidlerin toplam üretim kapasitesi Avrupa'da 300 kt/yıl'ın üzerindedir.

7.16.1.2 Kimyasallar

Bu bölümde belirtilen kimyasalların tipik özelliği, kuvvetli bir baz çözeltisinden elde edilen sodyum, potasyum veya amonyak gibi bir katyondan ve kükürt dioksit ile sulu faz reaksiyonu sonucu oluşan sülfid gibi bir anyondan oluşmalarıdır. Bağlantılı proseslerde eşdeğer bisülfidler, metabisülfidler ve tiyosülfatlar üretilir. Bu maddeler Avrupa'da sınırlı sayıda üretici tarafından bunları üretmek için ısmarlama ve entegre tesisler kullanılarak üretildiğinde bu bölümde anlaşılır şekilde gruplandırılmıştır. 'Sülfid' grubuna dahil edilen tipik kimyasallar Tablo 7.86'da gösterilmektedir.

Kimyasal	Formül	Yaygın kullanım alanları
Sodyum sülfid (anhidrit, kristal ve %20'lik çözelti)	Na_2SO_3	Su arıtma, gıda imalatı, fotoğrafçılık
Sodyum/Amonyum bisülfid	$\text{NaHSO}_3/\text{NH}_4\text{HSO}_3$	Su arıtma, petrol endüstrisi, gıda imalatı
Sodyum/Amonyum tiyosülfat	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$	Fotoğrafçılık
Potasyum sülfid	K_2SO_3	Fotoğrafçılık
Sodyum metabisülfid	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	Çeşitli kimyasalların üretimi, su arıtma

Tablo 7.86: Sodyum sülfid ve ilgili ürünlerle ilgili bu bölüme dahil edilen kimyasallar [61, Entec UK Limited, 2004]

7.16.1.3 Gerekli bilgiler

7.16.1.3.1 Avrupa'daki üretim bölgeleri

Tablo 7.87'de sodyum sülfid ve ilgili ürünlerin Avrupa'daki üretim bölgeleri gösterilmektedir.

Bölge	Ana Ürünler	Toplam kt/yıl
Almanya	Sodyum sülfite, bisülfite ve metabisülfite Potasyum sülfite ve diğere tuzlar (çözelti halinde) Sodyum ditiyonit (hidrosülfite)	157 10 50
Belçika	Sodyum bisülfite	25*
Almanya	Sodyum bisülfite	Bilinmiyor
Fransa	Sodyum bisülfite	Bilinmiyor
Birleşik Krallık	Sodyum sülfite, bisülfite ve metabisülfite Amonyum bisülfite, tiyosülfate	65
İtalya	Sodyum sülfite, bisülfite ve metabisülfite. Amonyum bisülfite, tiyosülfate	65?
Almanya	Tiyosülfatlar	Bilinmiyor
Almanya	Amonyum bisülfite, tiyosülfate	Bilinmiyor

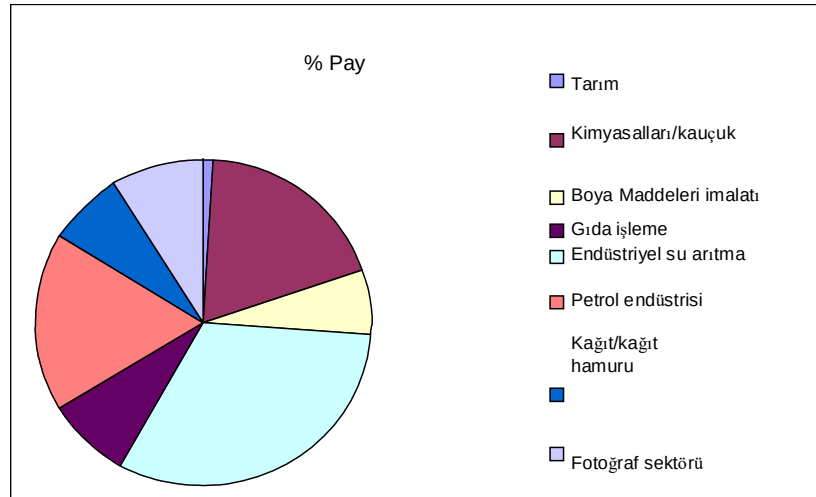
* Kapasite 36 kt/yıl

Tablo 7.87: Sodyum sülfite ve ilgili ürünlerin Avrupa'daki üretim bölgeleri [61, Entec UK Limited, 2004]

7.16.1.3.2 Sülfite pazarları

Sülfite maddeleri genel olarak belirli müşterilere veya pazar ihtiyaçlarına göre hazırlanan özel bazı formülasyonlara sahip, şirketlerarası ticaret yoluyla müşterilere hem doğrudan hem temsilciler aracılığıyla satılan ticari ürünler olarak sınıflandırılır. Pazarlar genellikle köklü ve gıda endüstrisi, genel kimyasallar ve petrol endüstrisi gibi geleneksel faaliyetlerin yürütüldüğü pazarlardır. Bunlar, olgun pazarlardır ve son yıllarda önemli yeni pazar alanlarının ortaya çıkmadığı genel GSYİH büyümesini takip ederler. Burada konu alınan sülfite maddelerinin tamamı Avrupa genelinde kullanılmaktadır, ancak üretimin çoğu Almanya, İtalya ve Birleşik Krallık'ta gerçekleşmektedir. Son yıllarda dijital fotoğrafçılığın öne çıkmasıyla birlikte geleneksel fotoğrafçılık uygulamalarına yönelik kimyasal satışlarında önemli bir azalma meydana gelmiştir ve bu azalmanın bir süre daha devam edeceği beklenmektedir.

Şekil 7.44'te sülfite ürünlerinin pazar sektörüne göre dağılımı gösterilmektedir.



Şekil 7.44: Sülfite kimyasallarının Avrupa'daki pazar sektörü dağılımı [61, Entec UK Limited, 2004]

7.16.1.3.3 AB-15 ülkelerinde ticaret

Sülfite maddeleri çoğunlukla AB-15 ülkelerinde satılmaktadır. İstatistiksel amaçlar için pazar üç kategoriye ayrılmaktadır; sodyum sülfite, diğere sülfite ve tiyosülfatlar.

Sodyum sülfid

AB-15 ülkelerinde 100 kt üzerinde sodyum sülfid satılmaktadır, tüm büyük AB ekonomilerinin bu pazarda aktif olması bu özel maddenin yaygın kullanıldığını göstermektedir. Ağırlıklı olarak büyük üretim bölgelerinden AB-15 ülkeleri dışındaki seksenden fazla ülkeye yaklaşık 40 kt ihraç edilmektedir. Yaklaşık 10 kt sodyum sülfidin 2002 yılında AB-15 ülkeleri dışından ithal edildiği bildirilmiştir.

Diğer sülfidler ve tiyosülfatlar

'Diğer sülfidler'in (potasyum sülfid, sodyum bisülfid vs.) toplam satışı ise yılda 120 kt'nin altındadır. Tiyosülfat satışı yılda yaklaşık 40 kt olup bunun %90'ından fazlası AB-15 ülkeleri arasında gerçekleşmektedir. Dolayısıyla AB-15 ülkeleri, sülfid ailesi ürün grubunun üretiminde büyük ölçüde kendi kendine yetmektedir. Türkiye, ABD, Çin ve Tayland, AB-15 ülkelerine ithal edilen bazı maddeler için önemli kaynaklardır.

7.16.2 Kullanılan endüstriyel prosesler**7.16.2.1 Giriş**

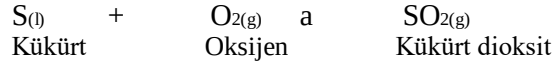
Bu sülfid kimyasalları ailesinin üretimi, kükürt dioksitin bir alkaliyle kesikli veya sürekli proseste reaksiyona girmesine dayanır. Ana üreticiler aynı zamanda tesislerinde kükürt dioksit de üretmektedir ve kükürt dioksit genellikle bu amaç için üretildiğinden onlar için bu aşama sülfid üretiminin tamamen entegre bir parçasıdır. Bazı durumlarda sülfid üretimi çok daha büyük bir tesisin parçası olan tesislerde de yapılabilir, böylece sülfid üretiminde kullanılacak kükürt dioksit diğer kimyasal proseslerden elde edilir ve sülfid üretiminden çıkan proses gazı diğer kimyasal üretim proseslerine geri kazandırılabilir (ör. Belçika'daki kullanılan sülfürik asidin rejenerasyonu ve sülfürik asit üretimiyle entegre sodyum bisülfid tesisi) [85, EIPPCB, 2004-2005]. Daha küçük üreticiler kükürt dioksiti satın alır ve tesiste basınç altında sıvılaştırılmış gaz olarak depolar.

Kükürt dioksit üretimi, tesise sıvı kükürt veya katı kükürt (daha sonra yakmadan önce eritilir) olarak teslim edilen sıvı kükürt yakılarak gerçekleştirilir. Kükürt dioksit normalde sürekli olarak üretilir ve tüketilir, bu nedenle tesiste kükürt dioksit emisyon envanteri düşüktür veya sıfırdır. Bu aşama Bölüm 7.16.2.2.1'de açıklanmaktadır.

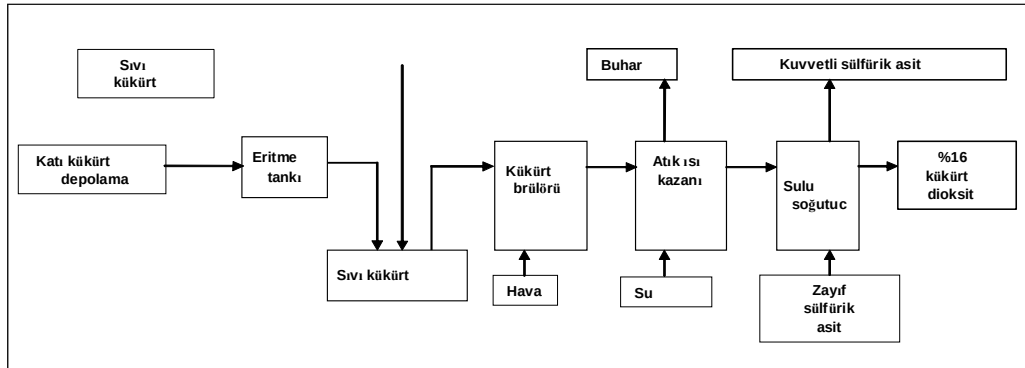
Kükürt dioksitin alkali çözeltilerde absorpsiyonu ve reaksiyonu sonucunda sürekli/kampanya proseslerde veya partiler halinde sülfidler oluşur. Üretim tesisleri genellikle entegredir, böylece bir prosesten çıkan santrifüj likörleri geri kazanılır veya bağlantılı proseslerde hammadde olarak kullanılır. Asit gaz ve alkali reaksiyonu genellikle hızlı bir reaksiyondur ve iyi tasarlanmış bir reaktörde yüksek verime ulaşılabilir ve çevreye kayıplar en aza indirilebilir. Tipik sülfid reaksiyonları aşağıda Bölüm 7.16.2.2.2'de ve çevresel salımlar Bölüm 7.16.3'te açıklanmaktadır.

7.16.2.2 Birincil prosesler**7.16.2.2.1 Kükürdün yakılması**

Katı kükürt eritildikten sonra veya yaklaşık 145 °C'deki sıvı kükürt doğrudan özel bir brülörde yakılarak %0,1'den az kükürt trioksit (SO_3) içeren, genellikle hacmen %16-17 konsantrasyonda hava içinde kükürt dioksit (SO_2) akımı elde edilir. Brülörden çıkan gaz akımı yüksek sıcaklıktadır ve ısının fazlası genellikle buhar üretmek için geri kazanılır- bkz. enerji ve atık ısı bölümü (Bölüm 7.16.2.3.6). Kükürt trioksiti uzaklaştırmak için gaz daha da soğutulur ve yıkanır. Su/zayıf sülfürik asit genellikle proseste yıkama ve soğutma ortamı olarak kullanılır ve ticari dereceli kuvvetli sülfürik asit yan ürün olarak satılmak üzere üretilir. SO_2 açısından zengin gaz akımı aşağıda açıklandığı gibi beslenmeye devam edilir ve daha fazla reaksiyona girer. Prosesin bu aşamasından çıkan emisyonları önlemek için kükürt yakma işlemi hafif negatif basınç altında gerçekleştirilir:



Kükürt dioksit üretmek için sülfürün yakılmasına ait akış şeması Şekil 7.45'te verilmektedir.

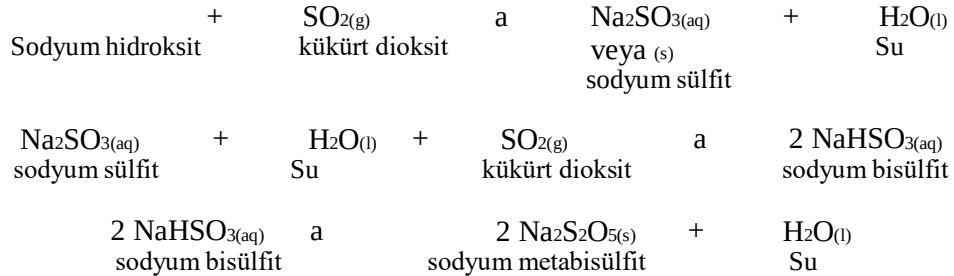


Şekil 7.45: Kükürt dioksit üretmek için sülfürün yakılmasına ait akış şeması [61, Entec UK Limited, 2004]

7.16.2.2.2 Kükürt dioksit ve alkali reaksiyonu

Sürekli reaksiyonlar

Kükürt dioksit sahada üretildiğinde birincil ürünle bağlantılı bir alkaliye sürekli olarak absorbe ettirilir. Potasyum ve amonyak eşdeğerleri benzer şekilde üretilebilmesine rağmen bu, çoğunlukla sodyum sülfite, sodyum bisülfite veya sodyum metabisülfite gibi maddeleri üretmek için öncü madde olarak kullanılan sodyum hidroksit çözeltisidir. Nihai ürün, diğer reaktantların varlığına göre veya pH kontrolüyle tespit edilir:



Gaz ve sıvılar arasındaki reaksiyonlar normalde absorpsiyon kulesi gibi sürekli temas sağlayan ekipmanlarda veya reaktiflerin birbirine zıt yönde aktığı sürekli-kesikli reaktörlerde gerçekleştirilir. Kükürt dioksit kayıplarını en aza indirmek için kükürt dioksit kuvvetli bir alkali çözeltiyle son yıkama işleminden geçirilir, bu da karşı akımlı absorpsiyon zincirine katkı sağlar. Hem geri döndürülen likörlerin kalitesini hem tesisin bütünlüğünü korumak amacıyla bu işlemler için paslanmaz çelik veya cam takviyeli plastik (CTP) gibi aşındırıcı olmayan maddelerden yapılmış bir tesise ihtiyaç vardır.

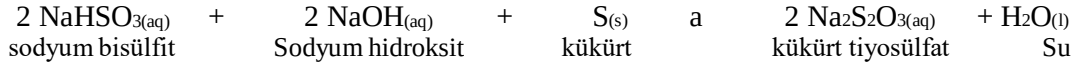
Katı ürünler elde etmek için askıda kristal içeren likörler yoğunlaştırılır, santrifüjlenir ve kurutulur- bkz. Bölüm 7.16.2.2.3. Bu proseslerden gelen santrifüj likörleri zayıf bisülfite veya sülfite çözeltisidir. Bunlar, satılabilir, tiyosülfatlarla daha fazla reaksiyona sokulabilir veya katı ürünü geri kazanmak için yeniden kristalleştirilebilir ve kurutulabilir.

Kesikli reaksiyonlar

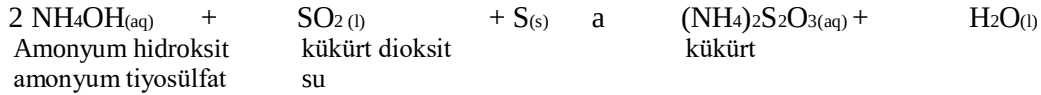
Yüksek hacimde ürün için ekonomik baskılar sürekli üretim şeklini dayatsa da yukarıdaki sürekli proseslerin tamamı kesintisiz bir kükürt dioksit kaynağı kullanarak konvansiyonel karıştırıcı kesikli reaktörlerde de gerçekleştirilebilir. Bazı ürünler, kükürt dioksitle doğrudan reaksiyona girmelerine gerek olmadığı için ya da hacim gereksinimleri ve üretim modelleri nedeniyle normalde kampanyalar halinde de olsa kesikli proseslere uygun oldukları için kesikli tesiste üretilir.

Sıvılaştırılmış kükürt dioksit kullanan işletmeciler, kükürt dioksit beslemesi kesilebileceği için bu yöntemi daha kolay benimseyebilir, oysa ki kükürt yakarak kükürt dioksit üretmek genellikle sürekli tüketim gerektiren sürekli bir prosestir.

Katı maddelerin eklenmesini gerektiren proseslerin kesikli şekilde işletilmesi genellikle daha az soruna yol açar. Bunun bir örneği serbest kükürt eklentisinin gerekli olduğu tiyosülfat üretimidir:



Sodyum tuzu, daha sonra uygulanan kristalizasyon veya kurutma işlemleriyle kristal veya anhidrit olarak üretilebilir. Amonyum tiyosülfat gibi diğer formlar benzer şekilde veya doğrudan kükürt dioksit kullanılarak üretilebilir:



Saf kükürt dioksit kullanılan reaksiyonlarda çok yüksek bir fraksiyon (genellikle %100) birincil proseste absorbe edilir. Geri kalanı daha sonra konvansiyonel alkali yıkayıcıda absorbe edilir ve sıvı sonraki partilerde kullanılır.

7.16.2.2.3 Santrifüjleme, kurutma ve paketleme

Sülfite ailesindeki pek çok ürün kristal veya anhidrit madde olarak satılır ve bunlar yoğunlaştırıcı ve santrifüj; doğrudan, dolaylı ve vakum kurutucular ve paketleme ünitesi gibi konvansiyonel kimyasal proses teknikleri kullanılarak çözeltilerden üretilmektedir. Kimyasal bileşenleri geri kazanmak için kristalizasyon/santrifüjleme işlemleri sonucunda ayrılan likörler, doğrudan veya kesikli üretim yapılıyorsa ara depolama yoluyla prosese geri gönderilir. Katı maddelerin taşınması sırasında havaya salınan, partikül madde ve asit gazı içeren maddeler de yıkanabilir ve zayıf likörler sonraki proseslerde yeniden kullanılabilir.

7.16.2.3 İlgili prosesler

7.16.2.3.1 Hammaddelerin depolanması ve kullanılması

Bu proseslerde kullanılan hammaddelerin çoğu, kimya sektöründe kullanılan oldukça standart depolama ve taşıma ekipmanları (ör. muhafazalı tanklar, pompalar ve standart depo sistemleri) gerektirmektedir ve bu konunun üzerinde daha fazla durulmayacaktır. Ancak, aşağıdaki maddeler depolanırken şu hususlara dikkat edilebilir:

- Katı kükürt genellikle dağınık yığınlar halinde depolanır ve eritme tesisine mekanik kürekle taşınır. Yangın tehlikesi her zaman söz konusudur ve sürtünmeyi en aza indirmeye ve teslimat ve kullanım sırasında kükürt tozunu kontrol etmeye büyük özen gösterilmelidir
- Erimiş kükürt üfleme tahliyesi sistemine sahip yol tankeriyle teslim edilir. Boşaltma sırasında hidrojen sülfür (H₂S) yer değiştirme potansiyeline dikkat edilmesi ve gerekirse azaltılması gerekir. Isı korunmazsa erimiş kükürt proses ekipmanını veya tahliye borularını kolayca tıkar.
- Kükürt dioksit ve anhidrit amonyak, basınç altında sıvılaştırılmış gaz olarak depolanır ve bu tür bir depolama diğer mevzuatlara göre sıkı güvenlik önlemlerine tabidir. Bu sistemlerin herhangi bir bölümü boşaltılırken gazları absorbe etmek için kapsamlı önlemler alınmalıdır ve kaza tehlikelerini en aza indirmek için yüksek güvenli sistemler de kullanılmalıdır.

Bu ürünlerin çeşitli son kullanım alanları (gıda ve fotoğrafçılık sektörleri gibi) yüksek kaliteli hammaddelerin kullanılmasını zorunlu kılar. Kükürtteki demir içeriğinin fazla olması, fotoğraf kimyasalları için ayrı bir kalite sorunudur.

7.16.2.3.2 Proses kontrol teknikleri

Asit-baz reaksiyonlarında olduğu gibi sülfat ailesine ait sürekli proseslerin çoğu, ürün kalitesi, verim ve çevresel etki üzerinde önemli bir etkiye sahip olan pH'a göre kontrol edilir. pH elektrotlarının güvenilirliği ve uzun ömürlülüğü bazı koşullarda yüksek değildir, ancak bu kontrol genellikle debilerin ölçülmesi ve kontrol edilmesi, spot örnek alma ve harici testler aracılığıyla desteklenir. Kesikli proseslerde birincil proses kontrolü olarak hammaddeler reaktörlerde ölçülmektedir.

7.16.2.3.3 Hava azaltma teknikleri

Proses asit gazı salımları genellikle negatif basınç altında uzaklaştırılır ve alkali bir reaktif, dolgu yataklı yıkayıcılar, 'dönen toz toplayıcılar (rotoklonlar)' veya benzeri cihazlarla azaltılır, absorpsiyon likörü ise daha sonra ana üretim prosesine geri gönderilir. Kükürt dioksit ve alkali reaktif akışları hem sürekli hem kesikli proseslerde, ıslak yıkayıcılardan sonra kullanılan buğu giderici gibi cihazlarla çok kademeli, karşı akımlı temas oluşturur. Bunlar gibi sistemleri birleştirerek kullanılan kükürt dioksitin %99,8'inden fazlasında yüksek absorpsiyon verimine ulaşılabilir. Tipik salım konsantrasyonları için Tablo 7.90 'a bakın.

Kurutucunun havalandırma deliklerinden çıkan partikül maddelerin azaltılması dolgu yataklı sistemlerde tıkanıklıklar oluşturabilir ve partikül yükünün yüksek olduğu ve asit gazlarının olduğu yerlerde absorpsiyon tekniği olarak akışkan yataklı yıkayıcılar tercih edilebilir. Yüksek özgül enerji kullanımı, tozsuz gaz akımlarında akışkan yataklı kurutucuların daha yaygın kullanımını engeller. Kaçak salımlar çoğunlukla, tank menholleri, paketleme alanlarından vb. bölgesel salımları toplamak için kullanılan davlumbazlar kullanılarak ve işyerinde gaz ve toz seviyelerini en aza indirmeye yönelik tesis bakım ve iyi işletme teknikleri uygulanarak kontrol altına alınır. Bunlar da salınmadan önce yıkayıcıya gönderilmelidir. Nihai ürünün dağıtım, taşıma ve paketleme işlemleri de kükürt dioksit içeren havada yer değiştirme kayıplarına neden olabilir. Yüksek kükürt dioksit buhar basıncının azaltılması gereken durumlarda (genellikle reaksiyon aşamasında yıkayıcılara geri gönderilerek gerçekleştirilir) düşük pH'lı ürünlere özellikle dikkat edilmelidir.

7.16.2.3.4 Diğer atıkların arıtılması

Bu proseslerden çıkan sulu atıklar genellikle tesis veya taşıma kaplarının temizlenmesi sonucu oluşur ve asit veya baz karakterli olabilir ve indirgeyici maddeler olabilir. Bu nedenle, ayrışmayı ve kükürt dioksitin salınmasını önlemek için bu maddeler genellikle sülfat formlarına yükseltilir ve ardından salınmadan önce pH'ları ayarlanır. Çöktürme veya filtreleme işlemleriyle fazla kükürt, tiyosülfat ve sülfat başta olmak üzere çözünmeyen maddeler, filtre ortamı ve renk giderici karbon ve proste çözünmeden kalan metaller uzaklaştırılır. Bu işlemler sonunda genellikle kararlı çamur veya kek oluşur ve katı atık sahasına boşaltılır. Bu atıklar çoğunlukla tiyosülfat proseslerinden kaynaklanır ve genellikle ürün ağırlığının %2-3'ünü oluşturur. Safsızlıklar ve potansiyel kirleticiler atık suya boşaltmak yerine tercihen filtre keki içinde uzaklaştırılır, daha fazla geri kazanım genellikle ekonomik değildir.

7.16.2.3.5 Emisyon ölçümü ve verilerin kullanımı

En önemli potansiyel emisyon kükürt dioksit emisyonu olup proses salım noktalarında kızılötesi veya spot örnek alma ve ıslak kimyasal yöntemler, absorpsiyon tüpleri gibi diğer elektronik tekniklerle sürekli ölçülebilir. Hidrojen sülfür, amonyak ve partikül madde gibi diğer hava salımları veya kaçak salımlar, potansiyel çevresel öneme bağlı olarak sürekli veya bölgesel izleme sistemiyle ölçülebilir. Yıkayıcı akışları ve reaktif kuvveti gibi diğer proses izleme yöntemleriyle elde edilen destekleyici bilgiler de kullanılabilir.

pH, katı maddeler, sülfid/sülfat seviyeleri gibi sulu madde salım parametreleri konvansiyonel örnek alma ve test yöntemleriyle izlenebilir. Bu verilerin kapsamlı bir şekilde toplanıp analiz edilmesi genel bir saha kütle dengesi elde etmeye ve böylece kükürt olarak ifade edilen kayıpları tahmin etmeye imkân verir [61, Entec UK Limited, 2004].

7.16.2.3.6 Enerji ve ısı geri kazanımı

Kükürt yakma tesislerine sahip tesislerde ısı ürün gazından geri kazanılarak proses için yüksek basınçlı buhar üretmek ve ısıtma amacıyla kullanılabilir. Tek büyük proses ısıtma talebi ürünü kurutmak içinse bu kaynaktan üretilen buhar fazla olabilir, bu yüzden birleşik ısı ve güç (CHP) sistemleri düşünülmelidir. Nihai ürün reaksiyonları genellikle ekzotermik olsa da reaksiyon ve soğutucu sıcaklıkları düşük olduğundan (normalde konvansiyonel ortam sıcaklığında su sistemleri kullanılır) bu kaynaklardan enerji geri kazanımı normalde mümkün olmaz. Diğer güç talebinin tamamı karıştırıcı, pompa, fan gibi konvansiyonel kimyasal proses ekipmanlarına aittir.

Bir ton ürün başına net enerji girdisi, sıvı ürünlerin kuru maddelere göre özgül enerji içeriğinin çok daha düşük olduğu üretimde tüketilen enerji ile üretilen enerji (kükürt yakılarak) arasında karmaşık bir ilişkidir. Aşağıda Bölüm 7.16.3.1'e bakın.

7.16.2.3.7 Koku

Hem prodesten hem kaçak kaynaklarından kükürt dioksit ve hidrojen sülfür salımlarında koku önemli bir sorundur. Ana proses akımlarında azaltmayla çok düşük salım seviyelerine ulaşılmalıdır ve bakım, temizlik gibi yardımcı proseslerden kaçak emisyonlara ve kazara salımlara daha fazla dikkat edilmesi gerekebilir. Güvenli taşınmalarıyla ilgili standartların önemli sorunları ortadan kaldırması gerekse de anhidrit amonyak veya kükürt dioksit maddelerin toplu teslimatları da potansiyel koku kaynağıdır.

7.16.2.3.8 İşletmeden çıkarma

Kükürt tesislerini temizleme ve işletmeden çıkarma planlarının dışında birkaç önemli sorun söz konusu olabilir. Kükürt dioksit üretildikten sonra ardıl sülfid üretim tesisleri standart kimyasal tesislere karşılık gelir ve kolayca temizlenebilir ve işletmeden çıkarılabilir.

7.16.2.3.9 Yönetim, tasarım ve eğitim

Bu proseslerin özel yapısı nedeniyle işletme ekipleri, endüstri standardında kalite, güvenlik ve çevre yönetim sistemlerinin de desteğiyle tesis konusunda oldukça fazla deneyim sahibi olur. İşletmeciler, genellikle çok yönlü ve farklı tesisler ve prosesler konusunda eğitilmiş olacaktır. Benzer şekilde, bu ürünlere ilişkin temel üretim teknikleri iyi bilinse de kurum içindeki personel tesis tasarımı ve geliştirme konusunda oldukça deneyimli olabilir.

7.16.2.3.10 Prosese entegre teknikler

En önemli prosese entegre teknikler kükürt dioksitin eş zamanlı üretilmesi ve kullanılmasıdır. Bu teknik, envanteri ve azaltma ekipmanı içindeki artık gazın çapraz temasını en aza indirerek öncül prosesler için düşük kuvvetli beslemeler sağlar ve ayrıca çevreye kayıpları en aza indirir. Yüksek verimli ve düşük emisyonlu üretim prosesi elde etmek için bu tesislerin iyi tasarlanması ve işletilmesi şarttır [61, Entec UK Limited, 2004].

7.16.3 Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri

7.16.3.1 Hammadde ve enerji tüketimi

7.16.3.1.1 Hammaddeler

Kükürt, kükürt dioksit ve alkali, tüm sülfid kimyasallarının üretiminde kullanılan üç temel hammaddedir. Her bir hammadde için toplam girdi nihai ürün gereksinimlerine yakındır ve hem sülfür dioksit hem alkaliye dayanan verim %100'e yaklaşmalıdır. Kükürdün bir bölümü sülfürik asite dönüşerek kaybolur (kükürt yakıldığında), bir kısmı ise tiyosülfat reaksiyonlarından atık olarak çıkar. Aşağıdaki Tablo 7.88'de ardıl proseslerde yikanan zayıf çıkış gazı akımları ve geri dönüştürülen likörlerle karakterize edilen sürekli gaz beslemeleri kullanılarak üretilen ürünler için kütle dengesi gösterilmektedir. Saf kükürt dioksit kullanılan prosesler daha yoğundur ve hammaddeler ürünle doğrudan ve tamamen reaksiyona girdiğinden ve kayıplar yalnızca filtreleme işlemlerinde olduğundan en belirgin özellikleri havalandırma veya yan akım hacimlerinin çok düşük olmasıdır. Bunun en belirgin özelliği potasyum sülfid çözeltisi girişidir.

Sülfid kimyasallarının üretiminde hammadde kullanımı Tablo 7.88'de verilmektedir.

Ürün	Hammadde kg/ton ürün				Yan ürün olarak/çevreye kayıplar kg/ton ürün
	Kükürt	Kükürt dioksit	Alkali (çözelti olarak)	Diğer	
Kükürt dioksit	501	0	0	3042 (oksijen + inert gaz)	2543 (gaz)
Sodyum sülfid anhidrit	0	616	542	3542 (inert gaz)	3700 (gaz, boşaltma likörleri)
Sodyum bisülfid çözeltisi	0	166	216	6194 (inert gaz, likörler)	5576 (inert gaz)
Sodyum metabisülfid	0	1025	1012	4290 (gaz)	5327 (gaz, likörler)
Sodyum tiyosülfat %70 çözeltisi	120	0	216	1029 (likörler, su)	365 (filtre keki, Su)
Potasyum sülfid çözeltisi	0	180	640	180 (su)	İhmal edilebilir

Tablo 7.88: Sodyum sülfid ve ilgili ürünlerin üretiminde kullanılan hammaddeler [61, Entec UK Limited, 2004]

7.16.3.1.2 Su

Kükürt dioksit üreten tesislerde su, gaz soğutucu olarak kullanılır ve proses sırasında kazanda buhar ve sulu soğutucuda derişik sülfürik asit oluşturur. Buhar, kuru ürünlerin üretildiği sülfid proseslerinde yaygın olarak kullanılır, sülfürik asit ise yan ürün olarak satılır. Bu kullanımlardan bazıları için yüksek kaliteli veya antılmış suya ihtiyaç vardır. Su, %30 (amonyak için) ile %50'lik çözelti olarak kullanılan hidroksit çözeltilerinde hammadde olarak ve bazı sülfid proseslerinde tamamlama akımı olarak da bulunur.

Su ayrıca bazı reaksiyonlarda da oluşur ve hammadde şeklinde proses girdisi olarak kullanıldığında istenen nihai ürün özelliğine ulaşacak şekilde dengelenir. Kristal ürünlerde santrifüj likörlerinde fazla su ortaya çıkar, bu da genellikle prosese geri gönderilir. Kuru ürünler için bulamaç konsantrasyonları diğer işleme kriterlerine bağlı olarak en yüksek seviyeye çıkarılır ve anhidrit ürün kurutucularda su havada kaybolur. Bu nedenle su girdileri, yan ürün akışları ve kayıplar oldukça değışkendir ve ürüne ve proses bağlıdır.

Temel sülfid reaksiyonları ekzotermik olduğundan su soğutucu olarak da kullanılır. Soğutucu su devreleri kapalı devre (tesisdeki soğutma kulesine vb. bağlı) veya yüzey suyunun çekildiği açık devredir. Kapalı sistemde buharlaşma ve blöf suyu kayıpları meydana gelir, açık sistem ise kaynağa %100'e yakın dönüş sağlamalıdır. Su proses ve genel tesis temizliği için de kullanılır. Sülfid üretiminin kesikli olarak yapıldığı durumlarda ürün kampanyaları aracılığıyla ve yerinde temizlik sistemleri kullanılarak en aza indirilebilir. Genel olarak, su tüketiminin sülfid üretiminde önemli bir sorun olması muhtemel değıldir.

7.16.3.1.3 Enerji

Belirli bir tesis için değerlendirilmesi gereken iki zıt unsur bulunduğundan enerji dengesi oldukça karmaşık olabilir. Kükürt dioksitin kükürt yakılarak üretildiği yerlerde fazla ısı CHP tesis türbini aracılığıyla buhar ve elektrik gücünü artırmak için kullanılabilir. Böylece tesis buhar ihtiyacını büyük ölçüde kendi kendine karşılayabilir ve elektrik gücü talebinin büyük kısmını üretir. Ana ürünü üretirken sülfite çözeltileri hazırlamak için biraz proses ısısına ihtiyaç vardır, kurutulmuş ürünler hazırlamak için yüksek ısı enerjisi kullanılır, anhidrit ürünleri üretmek ise bir ton ürün başına çok daha fazla enerji gerektirir. Konvansiyonel motorlu sistemlerde elektrik gücü kullanılır ve bunun önemli bir çevre sorunu oluşturması muhtemel değildir. Prosese göre enerji dengesi Tablo 7.89'da verilmektedir.

Üretim prosesi	Ton buhar/ton ürün		GJ güç/ton ürün	
	Üretilen	Kullanılan	Üretilen	Kullanılan
Kükürt yakma sonucu oluşan kükürt dioksit	1 – 1,2		0,02 – 0,04	
Sülfite çözeltileri		0,1 – 0,3		0,05 – 0,1
Anhidrit sülfidler		2 – 4		0,1 – 0,2

Tablo 7.89: Prosese göre enerji dengesi- 'sülfidler' üretimi [61, Entec UK Limited, 2004]

7.16.3.2 Başlıca çevresel salımlar

Proses emisyonlarının özeti Tablo 7.90'da verilmektedir.

Proses	Başlıca azaltma teknikleri	Emisyonlar			Özgül Emisyon (kg/t işlenen madde) (**)
		Prosesten çıkan emisyonlar	Tipik emisyon aralığı (*) (**)	En düşük emisyon seviyeleri (***)	
Kuru kükürt taşıma	Kapalı depolama, mekanik taşıma	Kükürt tozu (s)	İhmal edilebilir	1 mg/m ³	Uygulanmaz
Erimiş kükürt depolama	Alkali yıkayıcı	H ₂ S (g)	1 – 5 mg/m ³	1 mg/m ³	İhmal edilebilir
Sıvı SO ₂ depolama	Alkali yıkayıcı	Havalandırılan SO ₂ (g)	<50 mg/m ³	<20 mg/m ³	<1
Anhidrit NH ₃ depolama ve amonyak çözeltisi üretimi/depolama	Su yıkayıcı	Amonyak (g)	<20 mg/m ³	5 mg/m ³	<1
Sülfite reaksiyonları Yüksek yük/inert taşıyıcı gaz Düşük yük/neredeyse saf gaz	Alkali yıkayıcılar	SO ₂ (g)	100 – 500 mg/m ³ 3 – 40 mg/m ³	<150 mg/m ³ <20 mg/m ³	<2
Tiyosülfat Reaksiyonlar	Alkali yıkayıcılar	H ₂ S (g)	1 – 5 mg/m ³	1 mg/m ³	<0,004
		SO ₂ (g)	3 – 40 mg/m ³	<20 mg/m ³	<1
	Filtreler/presler	Katı atık/ ürün (s)	Uygulanmaz	Uygulanmaz	30 – 40
Ürün depolama havalandırması	Alkali yıkayıcılar	SO ₂ (g)	3 – 40 mg/m ³	<20 mg/m ³	<0,1
Kuru ürün taşıma	Islak yıkayıcılar	Partikül madde (s)	5 – 30 mg/m ³	<20 mg/m ³	<0,2
Atık su arıtma	Çöktürme/pH kontrolü	pH SO ₄ Askıda katı madde	7 – 10 2000 – 3000mg/l 100 – 300 mg/l	<2000 mg/l <500 mg/l	Uygulanmaz <0,5

Notlar: (*) 24 saatlik ortalama değerler; (**) Sülfite üretimi diğer kimyasal üretim prosesleriyle birleştirilirse emisyon değerleri değişebilir; (***) [61, Entec UK Limited, 2004]'de belirtilen en iyi performans emisyon seviyeleri.

Tablo 7.90: 'Sülfite' kimyasallarının üretimindeki proses emisyonlarının özeti [61, Entec UK Limited, 2004]

7.16.3.3 Temel çevresel konular

7.16.3.3.1 Havaya salınan emisyonlar

Sülfat kimyasal ürünlerinin üretildiği tesislerde en önemli sorun kükürt dioksit'in havaya salınması ve daha az ölçüde de kuru ürün taşıma sırasında partikül madde, tiyosülfatlardan hidrojen sülfür ve amonyak tuzu üretiminden amonyak salımıdır [61, Entec UK Limited, 2004].

7.16.3.3.2 Suya salınan emisyonlar

Suya salınan maddeler, sülfatlar, sülfatlar ve eser miktarda kükürt ve diğer partikül maddelerden oluşur. BK'de bu maddelerin hiçbiri için çevresel kriterler yoktur ve bunların sorun yaratması pek olası değildir, ancak yüksek sülfat seviyeleri tahliye sistemlerinde betona zarar verebilir ve kanalizasyon yetkilileri bunlar ve asitleştirme sırasında SO₂ salabilen kükürt bileşiklerini için sınırlama getirebilir. Genel olarak, suya salınan maddeler nötr-alkali karakterde olmalı ve katı madde ve KOİ seviyeleri düşük olmalıdır.

Kanalizasyon/su sistemlerine salımlar normal şartlarda proses tesisin temizlenmesinden, filtrelerin geri yıkanmasından veya tamburların temizlenmesinden kaynaklanır. Yıkama akımlarındaki ağır katı maddeler birincil arıtmayla tesiste çökeltilir ve toprağa boşaltılır (bkz. Bölüm 7.16.3.3.3).

7.16.3.3.3 Katı atıklar

Toprağa salımlar ürünlerin filtrelenmesi ve atık akımlarının çöktürülmesi sonucu meydana gelir ve ağırlıklı olarak kükürt, ürün tiyosülfatları/sülfatlar, filtre ortamı ve demir gibi safsızlıklar veya kirlenimler ve ambalaj atıklarından oluşur. Toprağa salımların en büyük bölümü tiyosülfatların üretiminden kaynakların (ürünün ağırlıkça yaklaşık %3'ü).

7.16.4 Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler

Giriş: Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler – bkz. Bölüm 7.1.4

7.16.4.1 Havaya salınan kükürt bileşiklerinin en aza indirilmesi

Tanım

Proses

Kükürt dioksit bu ürünler için temel hammadde olup tesiste kükürt yakılarak üretilir veya sıvılaştırılmış gaz olarak getirilir. Sülfat üretiminin daha büyük kimyasal endüstriyel kompleksin bir parçası olan tesislerde yapıldığı bazı durumlarda diğer kimyasal proseslerde üretilen kükürt dioksit kullanılabilir. Sodyum sülfat üretim tesisinde kükürt dioksit üretmek düşük bir envanter/düşük basınç rejimi oluşturur ancak üretim süreci daha karmaşık hale gelir ve büyük ekipmanlar ve büyük havalandırma akışları gerekir. Bununla birlikte, net bir enerji girdisi sağlayabilir.

Azaltma

Çevresel performansının iyileştirilmesinde rol oynayan temel etmen, azaltma sistemlerini iyi tasarlayıp çalıştırarak proseste kükürdün başarılı bir şekilde yakalanmasıdır (kükürt dioksit ve hidrojen sülfat olarak).

Elde edilen çevresel faydalar

Hem 'sülfat' tesisinin hem azaltma sistemlerinin düzgün tasarlanması ve işletilmesi, atmosfere salınan kükürt bileşiklerinin (SO₂ ve H₂S) en aza indirilmesini sağlar. Salınan kükürt bileşiklerini prosese geri döndürülür.

Sülfite üretiminin diğer kimyasal tesislerle birleştirildiği kimyasal endüstriyel komplekslerde sülfite üretiminden çıkan proses emisyonları diğer kimyasal üretim proseslerine geri döndürülebilir.

Çapraz ortam etkileri

Sıvılaştırılmış formda kükürt dioksit satın almak daha önemli bir envanteri tehlikesi oluşturur fakat düzgün tasarım, yönetim ve işletimle havaya salınan emisyonlar azaltılabilir.

İşletim verileri

Bkz. Bölüm 7.16.2 ve Şekil 7.45 . Emisyon seviyeleriyle ilgili ayrıntılı veri Bölüm 7.16.3'te verilmektedir. Özellikle sülfite reaksiyon adımından çıkan özgül emisyonlar üretilen bir ton 'sülfite' başına 2 kg SO₂'yi geçmemelidir [61, Entec UK Limited, 2004].

Kükürt dioksitin alkali çözeltileriyle reaksiyonları oldukça hızlıdır ve maddelerin çoğu bu aşamada reaksiyona girer. Hava akımında taşınan üretilen kükürt dioksit, reaksiyonların çoğunlukla kapalı tanklarda gerçekleştirildiği saf gaz kullanılan durumlara kıyasla birincil reaksiyonları atlamaya daha fazla yatkındır.

Hem kükürt dioksit hem hidrojen sülfür, alkali yıkamayla çok yüksek absorpsiyon verimine ulaşmanın mümkün olduğu oldukça reaktif türlerdir, bu da kükürt bileşiklerinin prosese geri kazandırılmasına olanak sağlar. Boşaltılan gazı azaltma ekipmanına yönlendirmek için havalandırma borularıyla basınç altında tahliye veya negatif basınçlı kanal sistemleriyle düşük basınç ekipmanlarından toplama yapılabilir. Tüm proses akımlarını toplamak ve azaltmak için önlemler alınmalı ve 'MET' değerlendirilmesinde kaçak ve diğer gaz akımlarının arıtılması göz önünde bulundurulmalıdır.

Uygulanabilirlik

Bu teknik sodyum sülfite ve ilgili ürünleri üreten tesislerde kullanılabilir.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç

'Sülfite' proseslerinden çıkan SO₂ ve H₂S emisyonlarının kaynaklarını azaltmayı hedefleyerek yüksek çevresel performans seviyesine ulaşmak.

Örnek tesisler

Accrington, Birleşik Krallık'taki 'sülfite' tesisi- Tablo 7.87'deki bilgilere bakın.

Referans literatür

[61, Entec UK Limited, 2004].

7.16.4.2 SO₂ ve H₂S emisyonlarını azaltma teknolojileri

Tanım

Hem kükürt dioksit hem hidrojen sülfür için kullanılacak başlıca azaltma teknolojisi, alkali reaktifler ile absorpsiyon yıkayıcılardır. Bunlar normalde konvansiyel paketleme malzemeleri kullanan ve alkali reaktifin devridaim edildiği kuleler olabilir, ancak hacmin ve dolayısıyla riskin düşük olduğu durumlarda tek "hazneli" yıkayıcı yeterli olabilir. Reaksiyon hızları çok yüksek olduğundan püskürtme kulesi veya 'dönen toz toplayıcı (rotoklon)' gibi diğer cihazlar eşit derecede etkili olabilir. Akışların, reaktifin pH'ının ve kuvvetinin izlenmesi ve reaktif sıcaklığının optimizasyonu yüksek absorpsiyon verimi sağlama konusundaki temel gereksinimler olup yıkayıcı pompaları ve akış göstergeleri gibi önemli cihazların bazı noktalarda iki adet kullanılması da düşünülmelidir. Ürünler daha sonra prosese yeniden gönderilebildiği için CTP (cam takviyeli plastik) ve paslanmaz çelik gibi kirletici olmayan yapı malzemeleri en yaygın kullanılan malzemelerdir.

Elde edilen çevresel faydalar

Atmosfere salınan kükürt bileşiklerinin (SO_2 ve H_2S) en aza indirilmesi. Salınan kükürt bileşikleri 'sülfite' prosese geri döndürülür.

Çapraz ortam etkileri

Bu tekniğin uygulanmasının sebep olduğu herhangi bir dezavantaj bildirilmemiştir.

İşletim verileri

Bkz. Bölüm 7.16.2 ve Şekil 7.45 . Her bir 'sülfite' prosesinden ulaşılacak atmosfere salım seviyeleri ile ilgili veriler Bölüm 7.16.3'te sunulmaktadır. Daha yüksek pH değerleri sodyum sülfite çökmesine neden olsa da reaktif pH'ı tercihen otomatik dozlamayla 8,5'in üzerinde tutulmalıdır. Yıkayıcı boyutlandırılırken inert taşıyıcı gaz (normalde hava) ve ortalama 300 mg/m^3 'lük salım seviyelerine neden olabilecek kükürt dioksit yükündeki değişimler dikkate alınmalıdır. Düşük yüklü modern, daha küçük yıkayıcılardan SO_2 salımları genellikle 20 mg/m^3 'ün altındadır ve hidrojen sülfür yıkamada daha da düşük seviyelere ulaşılabilir.

Uygulanabilirlik

Bu teknik sodyum sülfite ve ilgili ürünleri üreten tesislerde kullanılabilir.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç

SO_2 ve H_2S emisyonlarını azaltmak için uygulanan tekniklerde yüksek verim seviyesi.

Örnek tesisler

Accrington, Birleşik Krallık'taki 'sülfite' tesisi- Tablo 7.87'deki bilgilere bakın.

Referans literatür

[61, Entec UK Limited, 2004].

7.16.4.3 Sodyum sülfite üretiminde kullanılan toz giderme sistemleri

Tanım

Hammadde ve kuru ürünlerin taşınması sırasında havaya başka maddeler salınabilir ve konvansiyonel ekipmanlar ve iyi işletme teknikleriyle bunların etkisi büyük ölçüde azaltılabilir. Partikül madde içeren salımlar için göz önünde bulundurulacak ilk husus temel cihazların ürünü proseste tutacak şekilde iyi tasarlanmış olmasıdır. Azaltma tesisinden kayıpları en aza indirmek için siklon toplayıcılar ve torba filtreler doğru şekilde çalıştırılmalı ve bakımları yapılmalıdır. 'Tozlu' gaz akımlarını azaltmak için tıkanıklıkları önlemeye öncelik verilecektir ve akışkan yataklı yıkayıcılar gibi karıştırıcı absorpsiyon yatakları gerekli olabilir. Kuru ürünün taşınması sırasında oluşan toz emisyonlarını azaltmak için gerekirse ıslak yıkayıcılar da kullanılır.

Elde edilen çevresel faydalar

Atmosfere salınan toz emisyonlarının önemli ölçüde azaltılması.

Çapraz ortam etkileri

Bu tekniğin uygulanmasının sebep olduğu herhangi bir dezavantaj bildirilmemiştir.

İşletim verileri

Bkz. Bölüm 7.16.2 ve Şekil 7.45 . 'Sülfite' proseslerinden kaynaklı atmosfere salınan toz seviyeleri ile ilgili veriler Bölüm 7.16.3'te sunulmaktadır. Ulaşılacak kükürt tozu emisyonu seviyesi 1 mg/m^3 'tür, kuru ürünün taşınmasından kaynaklı emisyon seviyeleri ise çıkış havasında 20 mg/m^3 'ün altındadır.

Uygulanabilirlik

Bu teknik sodyum sülfite ve ilgili ürünleri üreten tesislerde kullanılabilir.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç

'Sülfat' tesisinde toz giderme için kullanılan tekniklerde yüksek verim seviyesi.

Örnek tesisler

Accrington, Birleşik Krallık'taki 'sülfat' tesisi- Tablo 7.87'deki bilgilere bakın.

Referans literatür

[61, Entec UK Limited, 2004]. Ayrıca Kimya Sektöründe Atık Su ve Atık Gaz Arıtma/Yönetim Sistemleri hakkındaki MET-Ref'e bakın.

7.16.4.4 Suya salımları en aza indirme teknikleri

Tanım

Proses

Suya salımlar çoğunluk filtre işlemleri ve tesis yıkama işlemleri sonucunda oluşur. Sürekli prosesler, özel tesis veya kampanya işlemleri ürün değişikliklerini ve temizlik yüklerini azaltır ve kendinden tahliyelı boru sistemleri gibi maddeleri proseste tutmaya yönelik tekniklerle desteklenir. Bu bölümde ele alınan sülfat ürünlerinin çoğu yüksek oranda çözünürdür ve su akımlarında geri kazanılamaz bu yüzden bunların önlenmesi gerekir. Yıkama suyunu optimize etmeye ve boşaltılan miktarları en aza indirmeye yönelik teknikler de düşünülmelidir. Hem sistemlerin zarar görmesini önlemek hem de potansiyel SO₂ ve H₂S salımlarını en aza indirmek için pH ve sülfat seviyeleri için izleme/arıtma yapılmalıdır.

Azaltma

Yıkama suyu ve filtre geri yıkama akımlarının başarılı bir şekilde çöktürülmesi boşaltılan sularda katı kirletici yükünü azaltacaktır, hassas ortamlara boşaltım yapılyorsa ileri filtreleme düşünülmelidir.

Elde edilen çevresel faydalar

pH kontrolü ve ayrıca çevreye salınan atık sularda sülfat ve askıda katı madde içeriğinin azaltılması.

Çapraz ortam etkileri

Bu tekniğin uygulanmasının sebep olduğı herhangi bir dezavantaj bildirilmemiştir.

İşletim verileri

Bkz. Bölüm 7.16.2 ve Şekil 7.45. Suya boşaltılan sıvı atıkların emisyon seviyeleri ile ilgili veriler Bölüm 7.16.3'te sunulmaktadır. Suya salınan sülfatlar ve askıda katı maddeler için ulaşılabilir emisyon seviyeleri bir litre atık su başına sırasıyla <2000 mg of SO₄²⁻ ve 500 mg SS'dir. Suya/kanalizasyon sistemlerine salımlarda sülfat içeriğı, pH ve katı madde içeriğı kontrol edilmelidir. Üretim tesislerinin düzgün şekilde işletilmesi de bu parametrelerin tamamının azaltılma gerekliliğini azaltabilir.

Sülfat ve tiyosülfat atıkları, genellikle sıralı veya sürekli kesikli mikserler kullanılan ve redoks ve pH problemleriyle reaktif eklentilerinin otomatik olarak kontrol edildiğı kombine bir tesiste her iki türü de sülfatlara oksitleyen hipoklorit eklenerek ve asit/alkali muamelesiyle pH ayarlanarak arıtılır. Gerekli kontrol seviyesi istenen emisyon sınır değerlerine ve alıcı suların kazara salınma duyarlılığına bağlıdır ancak başarılı bir şekilde uygulandığında konvansiyonel arıtma teknikleri normal şartlarda yeterli olacaktır. Reaktifleri alma, depolama ve kullanma teknikleri, ana üretim tesislerindeki tekniklerle uyuşmalıdır.

Uygulanabilirlik

Bu teknik sodyum sülfat ve ilgili ürünleri üreten tesislerde kullanılabilir.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç

Sucul ortama salımların azaltılması için uygulanan azaltma tekniklerinde yüksek verim seviyesi.

Örnek tesisler

Accrington, Birleşik Krallık'taki 'sülfite' tesisi- Tablo 7.87'deki bilgilere bakın.

Referans literatür

[61, Entec UK Limited, 2004].

7.16.4.5 Sodyum sülfite üretiminden kaynaklı toprağa salımların azaltılması

Tanım

'Spesifikasyon dışı' maddeleri azaltmayı sağlayacak proses tasarımı ve iyi tasarlanmış geri kazanım ve paketleme tesisi aracılığıyla katı ürün atığı en aza indirilir. Tiyosülfat reaksiyonlarındaki fazla kükürt en aza indirilir veya filtre sistemlerinde uzaklaştırılabileceği için artık ("kalıntı") olarak tutulur. Atıkların çoğu kararlı ve az tehlikeli olduğundan toprağa salım normalde tercih edilen çevresel seçenek olup sulu akımlardaki katı maddeler tercihen geri kazanılır ve bu yöntemle tahliye edilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Toprağa boşaltımlarda minimum katı atık seviyesi.

Çapraz ortam etkileri

Bu tekniğin uygulanmasının sebep olduğu herhangi bir dezavantaj bildirilmemiştir.

İşletim verileri

Bkz. Bölüm 7.16.2 ve Şekil 7.45 . Tiyosülfat prosesinden kaynaklı toprağa salınan özgül emisyon seviyeleriyle ilgili veriler Bölüm 7.16.3'te sunulmaktadır. Özellikle, sülfite filtreleme adımlarından kaynaklanan özgül emisyonlar üretilen bir ton 'sülfite' başına katı atıklar için 30-40 kg'ı geçmemelidir. Katı atıklar tiyosülfat üretimi gibi bazı proseslerde oluşabilir ve boşaltılan maddelerde minimum katı seviyesine ulaşmak için çöktürülebilir (çöktürme tankı) veya tercihen filtrelenebilir (filtre pres), böylece oluşan çamur veya kek toprağa salımların ana bileşenini oluşturur.

Uygulanabilirlik

Bu teknik sodyum sülfite ve ilgili ürünleri üreten tesislerde kullanılabilir.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç

Katı atık sahasına boşaltılan katı atıkların azaltılması için uygulanan yöntemlerde yüksek verim seviyesi.

Örnek tesisler

Accrington, Birleşik Krallık'taki 'sülfite' tesisi- Tablo 7.87'deki bilgilere bakın.

Referans literatür

[61, Entec UK Limited, 2004].

7.16.5 Sodyum sülfid ve ilgili ürünlerin üretimi için Mevcut En İyi Teknikler

Mevcut En İyi Teknikleri (MET) Bölümü ve içeriğinin anlaşılması için genel bilgiler Bölüm 7.1.5.'te yer almaktadır.

Bu bölüm kapsamına giren LVIC-S kimyasal grubunda şunlar yer alır: sodyum sülfid (Na_2SO_3), sodyum bisülfid (NaHSO_3), sodyum tiyosülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) ve metabisülfid ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) ve ayrıca içindeki sodyum iyonunun amonyak (NH_4^+) veya potasyum (K^+) iyonlarıyla yer değiştirdiği inorganik bileşikler

Kükürt dioksit tesiste (veya komşu tesiste) üretilmesine veya sıvılaştırılmış gaz olarak getirilmesine bağlı olarak AB'de sodyum sülfid ve ilgili ürünler, SO_2 'nin ana ürünle ilgili bir alkaliye absorbe edildiği sürekli veya kesikli proseslerle üretilmektedir. Sülfidlerin üretiminde en önemli çevresel sorun gaz haldeki SO_2 'nin havaya salınmasıdır.

Tesiste SO_2 üreterek sodyum sülfid üretimi için MET:

1. Kükürt yakılarak gaz halde kükürt dioksit üretilmesi sırasında üretilen bir ton SO_2 başına en az 1-1,2 ton orta basınçlı buhar elde edecek şekilde fazla ısının geri kazanılması (bkz. Bölüm 7.16.2.2.1, 7.16.2.3.6 ve 7.16.3.1.3).
2. Alkali yıkama yöntemi kullanarak sıvı kükürdün depolanması nedeniyle havaya salınan hidrojen sülfür emisyonlarının 1 mg $\text{H}_2\text{S}/\text{Nm}^3$ 'e düşürülmesi (bkz. Bölüm 7.16.3.2 ve 7.16.4.2).
3. Sodyum sülfid ve ilgili ürünleri yüksek verim ve düşük emisyonla üretmek için (bkz. Bölüm 7.16.2.3.10 ve 7.16.4.1):
 - Sodyum sülfid tesisinde SO_2 envanterini en aza indirmeye imkân veren prosese entegre tekniklerin uygulanması (kükürt dioksit eş zamanlı olarak üretilmesi ve kullanılması gibi)
 - Düşük basınçlı proses rejiminde daha fazla miktarda gaz SO_2 akışı ve havalandırma akışı işlemek için tesisin iyi tasarlanması ve entegre şekilde işletilmesi.

Tesise SO_2 getirilerek sodyum sülfid üretimi için MET:

1. Yüksek hacimde sıvılaştırılmış SO_2 depolanmasından kaynaklanan yüksek envanter tehlikelerini ortadan kaldırmak ve sıvı SO_2 'nin boşaltılması ve taşınması sırasında oluşan kaçak emisyonları ve kokuyu en aza indirmek için yüksek güvenlikli sistemlerle sıvı SO_2 'nin basınç altında depolanmasına imkan verecek şekilde donatılmış sodyum sülfid tesisi tasarlanması ve bunun düzgün şekilde işletilmesi (bkz. Bölüm 7.16.2.3.1, 7.16.2.3.7, 7.16.2.3.10 ve 7.16.4.1).
2. Alkali yıkama yöntemleri kullanarak sıvı SO_2 'nin depolanması nedeniyle havaya salınan SO_2 emisyonlarının 20 mg SO_2/Nm^3 'ün altına düşürülmesi (bkz. Bölüm 7.16.3.2 ve 7.16.4.2).

Sodyum sülfid ve ilgili ürünlerin ana üretim prosesi için MET:

1. Suyla yıkama yöntemleri kullanılarak amonyak taşıma ve işleme bölümlerinden havaya salınan NH_3 emisyonlarının 5 mg NH_3/Nm^3 'e düşürülmesi (bkz. Bölüm 7.16.2.3.1, 7.16.3.2 ve 7.16.3.3.1).
2. Alkali yıkama yöntemleri kullanılarak düşük yüklü/neredeyse saf gazın işlendiği sülfid reaktörlerinden havaya salınan SO_2 emisyonlarının <20 mg SO_2/Nm^3 'e düşürülmesi (bkz. Bölüm 7.16.3.2 ve 7.16.4.2).
3. Kükürt bileşiklerinin prosese geri kazandırılmasını sağlayan alkali yıkama yöntemlerini kullanarak yüksek yüklü/inert taşıyıcı gazın işlendiği sülfid reaktörlerinden havaya salınan SO_2 emisyonlarının <150 mg SO_2/Nm^3 'e düşürülmesi (bkz. Bölüm 7.16.3.2, 7.16.4.1 ve 7.16.4.2).

4. Sülfite üretimi sırasında özellikle yüksek yüklü/inert taşıyıcı gazın işlendiği sülfite reaktörlerinden çıkan proses çıkış gazı akımlarının uygun olan diğer kimyasal üretim proseslerine geri kazandırılması. Bu, sülfite üretiminin diğer kimyasal tesislerle entegre edildiği kimyasal endüstriyel komplekslerde sodyum sülfite ve ilgili ürünlerin düşük emisyonla üretilmesini sağlayarak gerçekleştirilir (bkz. Bölüm 7.16.3.2, 7.16.4.1 ve 7.16.4.2).
5. Alkali yıkama yöntemleri kullanılarak tiyosülfat reaktörlerinden havaya salınan hidrojen sülfür ve kükürt dioksit emisyonlarının sırasıyla 1 mg H₂S/Nm³ ve <20 mg SO₂/Nm³'a düşürülmesi (bkz. Bölüm 7.16.3.2 ve 7.16.4.2).
6. Alkali yıkama yöntemleri kullanılarak sülfite ürünü depolama havalandırmasından havaya salınan SO₂ emisyonlarının <20 mg SO₂/Nm³'e düşürülmesi (bkz. Bölüm 7.16.3.2 ve 7.16.4.2).
7. Islak yıkayıcılar kullanılarak sodyum sülfite ve ilgili ürünlerin üretilmesi ve kuru ürünün taşınması sırasında havaya salınan toz emisyonlarının <20 mg/Nm³'e düşürülmesi (bkz. Bölüm 7.16.3.2 ve 7.16.4.3).
8. Hem prosese entegre önlemler (ürün değişikliklerini azaltmak için sürekli proses, özel tesis veya kampanya işlemler) hem önleyici tedbirler (yıkama suyunun çöktürülmesi, filtre geri yıkama işlemleri, sodyum hipoklorit eklentisiyle arıtma vb.) uygulayarak atık sularındaki sülfat ve askıda katı madde içeriğinin sucül ortama salınan bir litre atık su başına sırasıyla <2 g (SO⁻) ve 0,1 – 0,3 g'a (askıda katı madde) düşürülmesi - bkz. Bölüm 7.16.3.2 ve 7.16.4.4.
9. Boşaltılan maddelerde minimum katı madde seviyelerine ulaşmak için çöktürme tankları veya tercihen filtre pres sistemleri kullanılarak, sülfitlerin üretiminden özellikle tiyosülfatların üretiminden kaynaklanan katı atıkların üretilen bir ton sülfite başına 30-40 kg'a düşürülmesi (bkz. Bölüm 7.16.3.2 ve 7.16.4.5).

7.17 Çinko oksit

7.17.1 Genel bilgiler

7.17.1.1 Giriş

Çinko oksit çoğunlukla kauçuk sektöründe vulkanizasyon prosesinde aktivatör olarak kullanılmaktadır. ZnO ayrıca farmakolojik ve kozmetik ürünlerde ve boyalarda aktif madde olarak da kullanılmaktadır [48, W. Buchner ve ark., 1989], [6, CEFIC, 2002], [113, G. Buxbaum, 1993], [85, EIPPCB, 2004-2005].

Çinko oksit önemli bir kauçuk bağlama maddesidir [6, CEFIC, 2002]. Kükürtle çapraz bağlı her tür kauçukta kullanılır. Çinko oksitin diğer yaygın kullanımları cam ve seramik ürünleridir. Çinko oksit ultraviyole ışığı absorbe eder ve farmakolojik ve kozmetik ürünlerde güneş koruyucu olarak kullanılır. Ayrıca, yaraların iyileşmesi için yara bantlarında bakteri önleyici olarak bunun yanı sıra bebek kremlerinde ve kalamın losyonunda kullanır. Çinko oksit boyalarda genellikle korozyon önleyici olarak kullanılır. Çinko hayat için önem taşıyan eser bir elementtir ve çinko oksit gübrelere, havyan yemlerine ve beşerî vitamin takviyelerine eklenen çinkonun katkı maddelerinden biridir. Ayrıca diş sementlerinde de kullanılmaktadır. Son olarak, çinko oksit alkilasyon, oksitleme, hidrojenleme ve kükürt giderme reaksiyonlarında katalizör olarak işlev görür.

Çinko oksit doğrudan ve dolaylı proseslerle ve ayrıca ıslak kimyasal prosesle küçük miktarlarda üretilir [6, CEFIC, 2002], [48, W. Buchner ve ark., 1989], [62, CEFIC-ZOPA, 2004].

Doğrudan veya Amerikan proses

Bu proste sıcak daldırılmalı galvanizleme sonucu oluşan cürufklar, küller veya doğrudan prostesten çıkan artıklar gibi oksitlenmiş çinko taşıyıcılar başlangıç maddesi olarak kullanılır. Bu proste başlangıç maddesi (çinko oksit bileşikleri) öncelikle karbonla indirgenir ve ardından metal buharlar havayla yakılıp oksitlenerek çinko oksit elde edilir. Amerikan prostesten çıkan çinko oksidin saflığı normalde Fransız prostesten çıkan çinko oksidin saflığından daha düşüktür. Fraksiyonlama ile çeşitli saflık dereceleri elde edilebilir [6, CEFIC, 2002], [62, CEFIC-ZOPA, 2004],

[113, G. Buxbaum, 1993], [85, EIPPCB, 2004-2005] – bkz. Bölüm 7.17.2.1.

Doğrudan veya Fransız proses

Bu proste başlangıç maddesi çinko metali (%92- 99,995 saflıkta), rafine metal metalik artıklar ve hurdalardır. Bu proste çinko metali eritilir, kaynatılarak buharlaştırılır ve buhar halde havayla oksitlenerek çinko oksit elde edilir. Prosesin ilk aşaması retort (imbik) gibi doğrudan ısıtmalı reaksiyon tanklarında veya rektifikasyon verimi çok yüksek dikey arıtma kolonlarında gerçekleştirilir. Sonrasında çinko buharı yakılır (oksitlenir) ve çinko oksit parçacıklarının boyutlarına göre ayrıldığı çöktürme odalarında ZnO/hava karışımından çöktürülen çinko oksit elde edilir [6, CEFIC, 2002], [48, W. Buchner ve ark., 1989] – bkz. Bölüm 7.17.2.2.

Islak kimyasal proses

Bu proses çinko karbonat, bazik karbonat veya yıkanan, filtrelenen ve kurutulan çinko hidroksit çöktürülerek gerçekleştirilir. ZnO ürünü daha sonra tamamlayıcı kalsinasyon prosesıyla elde edilir. Düşük kalsinasyon sıcaklıklarında şeffaf çinko oksit olarak bilinen ince parçacıklar üretilir, böylece kalsinasyon prosesine bağlı olarak az miktarda çinko karbonat veya çinko hidroksit elde etmek mümkün hale gelir [6, CEFIC, 2002], [113, G. Buxbaum, 1993], [85, EIPPCB, 2004-2005] – bkz. Bölüm 7.17.4.3.

7.17.1.2 Çinko oksit üretimiyle ilgili temel veriler

Çinko oksit en çok kauçuk bağlamada (kükürt ile çapraz bağlı her tür kauçukta kullanılır), cam ve seramik ürünlerde kullanılır. Diğer kullanım alanları Bölüm 7.17.1.1'de açıklanmıştır [6, CEFIC, 2002], [62, CEFIC-ZOPA, 2004].

AB-15 ülkelerinde toplam üretim kapasitesi yılda 265000 ton olan 25 üretim tesisinde faaliyet gösteren 20 çinko üreticisi vardır- bkz. Tablo 7.91.

Ülke	Üretim tesisi
İtalya	IT-1
İspanya	ES-1
İspanya	ES-2
Almanya	DE-1
Almanya	DE-2
İtalya	IT-2
İtalya	IT-3
Belçika	BE-1
Birleşik Krallık	UK-1
Portekiz	PT-1
İspanya	ES-3
Birleşik Krallık	UK-2
Almanya	DE-3
İtalya	IT-4
Birleşik Krallık	UK-3
Birleşik Krallık	UK-4
İspanya	ES-4
Fransa	FR-1
Almanya	DE-4
İspanya	ES-5
Belçika	BE-2
İspanya	ES-6
Hollanda	NL-1
Belçika	BE-3
Avusturya	AT-1
AB-15 ülkelerinin toplam yıllık kapasitesi*	265 kt/yıl
* Polonya'daki tesisten CEFIC-ZOPA verilerinde bahsedilmiştir, ancak bu Tabloya eklenmemiştir	

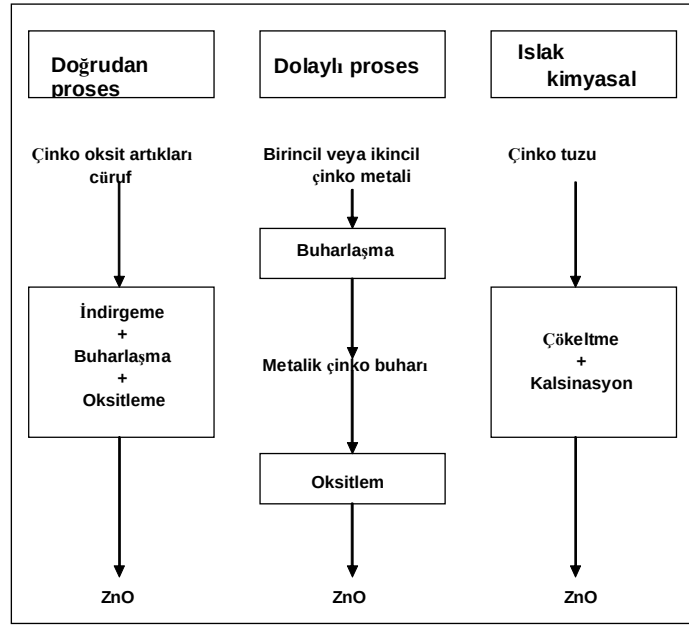
Tablo 7.91: AB-15 ülkelerinde çinko oksit üretim tesisleri [62, CEFIC-ZOPA, 2004]

AB'de çinko oksit için yıllık pazar talebinin 260000 t olduğu varsayılabilir. AB-15 dışındaki ülkelere ihracat hacmi yılda yaklaşık 19000 tondur. AB-15 ülkelerine toplam ithalat hacmi 2002 yılında 68000 tonun üzerindedir. AB-15 ülkelerine ithalatlar genellikle Çin'den gelir ve İspanya pazarı bunlardan büyük ölçüde etkilenir (İspanya seramik sektöründe yılda yaklaşık 22000 ton tüketilir). Tablo 7.91'de görüldüğü gibi tesislerin yıllık kapasiteleri gizlidir ve bu yüzden AB-15 ülkelerindeki çinko oksit tesislerinin tipik büyüklüğü açıklanmamıştır. AB-15 ülkelerinde çinko üreten tesislerin kapasite yılda 2000 ila 40000 ton arasında değişmektedir. AB-15 ülkelerinde çinko oksit üretimine yapılan sermaye yatırımı son yıllarda azalmıştır. 1999 yılından beri beş tesis kapatılmış ve yeni tesis inşa edilmemiştir [6, CEFIC, 2002].

7.17.2 Kullanılan endüstriyel prosesler

Çinko oksit, doğrudan (toplam AB-15 çinko oksit üretim kapasitesinin %11'i) ve dolaylı (%83) proses yöntemiyle ve ayrıca ıslak kimyasal prosesle (%6) üretilir.

Şekil 7.46'da bu proses yöntemlerinin basitleştirilmiş akış şemaları gösterilmektedir.



Şekil 7.46: Çinko oksit üretiminde kullanılan başlıca proses yöntemleri [62, CEFIC-ZOPA, 2004]

Doğrudan veya Amerikan proses, dolaylı veya Fransız proses ve ıslak kimyasal prosesin özellikleri Bölüm 7.17.1.1'de açıklanmıştır ve bu bilgileri tekrar vermeye gerek yoktur.

Farklı prosesler ve üretim prosesleri ve hammaddeler için farklı seçenekler kullanıldığında her birinin parçacık boyutu ve safsızlık içeriği farklı çeşitli çinko oksit tipleri elde edilir.

AB-15 dışında çinko oksidin özel tasarlanmış, Larvik fırını adı verilen priyojenik bir prosesle üretildiğini de belirtmek gerekir. Bu prosesle ilgili ayrıntılar bilgi eksikliğinden dolayı bu bölümde verilmemiştir.

Doğrudan ve dolaylı proseste oksit torbalı süzgeç odalarında toplanır ve toz halde veya tanecikli madde şeklinde büyük torbalara veya kâğıt torbalara paketlenir, ıslak proseten çıkan madde ise kalsinasyon işlemlerinden sonra bunkerlerde toplanır ve ardından doğrudan paketlenir. Hava emisyonları ağırlıklı olarak farklı tiplerde fırınlardan çıkan baca gazından kaynaklanır ve kullanılan kömür, akaryakıt veya gazın kalitesine bağlı olarak çoğunlukla NO_x ve SO_x içerir [85, EIPPCB, 2004-2005].

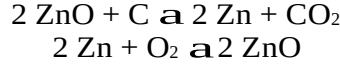
Ayrıca, kömürü çinko taşıyan hammaddeler ve çinko oksitin işlenmesi nedeniyle toz emisyonları oluşabilir. Termal, doğrudan ve dolaylı proseslerde proses suyu kullanılmadığı için suya emisyon yoktur. Atık oluşumu kullanılan prosese ve hammaddenin kalitesine (ör. kömür ve çinko hammaddesi) bağlıdır. Amerikan proseten gelen cüruf hariç çinko içeren tüm atıklar geri dönüştürülür. Bu cüruflar katı atık sahasına gönderilir veya yol yapım malzemeleri gibi diğer uygulamalarda kullanılır.

Çinko oksit üretiminde kullanılan endüstriyel proseslerin özellikleri aşağıda daha ayrıntılı açıklanmıştır.

7.17.2.1 Doğrudan proses

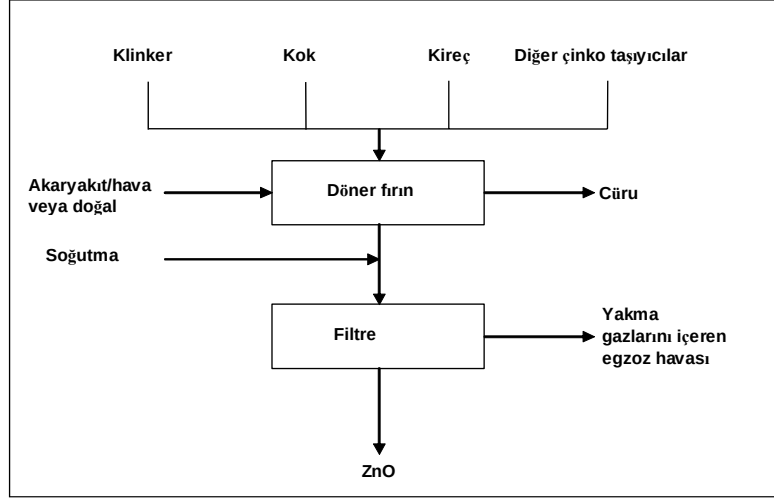
Doğrudan (Amerika) proseste başlangıç maddesi olarak çinko içeren farklı oksitleyici maddeler (kurşun ve klor içeriği düşük maddeler, ö. galvanizleme küllerinin arıtılması sonucu oluşan klinker oksit) ve doğrudan proseten çıkan oksitleyici artıklar kullanılabilir. Bunlar, 1000 °C sıcaklıkta döner fırında kireç eklenerek kokla indirgenir. Çinko uçucu hale getirilir ve ardından çinko buharı doğrudan oksitlenir.

Bu prosesi yöneten temel kimyasal denklemler şunlardır:



Oluşan çinko oksit daha sonra egzoz havası soğutulduktan sonra torba filtrelerde toplanır ve ardından kağıt torbalara veya büyük torbalara paketlenir.

Doğrudan prosesle ZnO üretimini gösteren akış şeması Şekil 7.47'de gösterilmektedir.



Şekil 7.47: Doğrudan prosesle ZnO üretimini gösteren akış şeması [62, CEFIC-ZOPA, 2004]

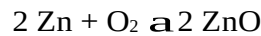
7.17.2.2 Dolaylı proses

Dolaylı (Fransız) prosesi kapsamına giren teknolojik yöntemler, proses değişkeni veya kullanılan ana reaktör tipine bağlı olarak beş ayrı seçenek içerir. Bunlar aşağıdaki gibidir:

- Elektrotermal
- Mufla
- Rektifikasyon
- Retort
- Döner fırın.

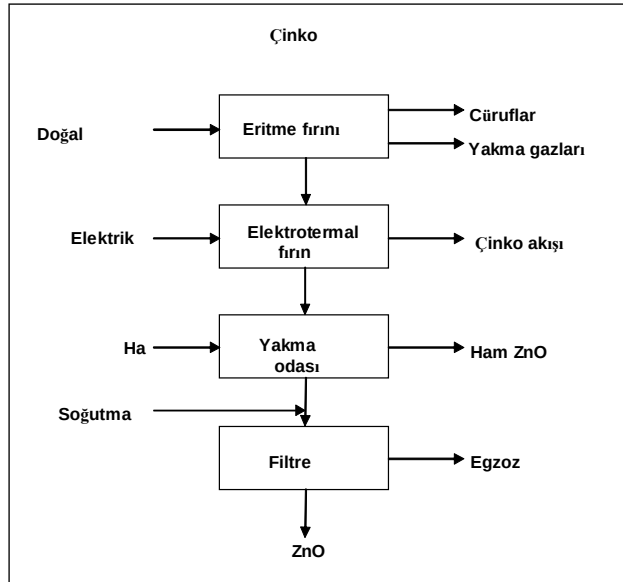
7.17.2.2.1 Elektrotermal

Yüksek saflıkta çinko eritilir ve ardından ateşe dayanıklı şaft içinde bulunan ve alt ve üst elektrotlarla donatılmış metalürjik kok kolonundan oluşan elektrotermal fırına gönderilir. Elektrotlar arasında elektrik akımı aktığında kokun elektrik direnci sıcaklığın erimiş çinkoyu buharlaştıracak kadar yükselmesine neden olur. Ardından çinko buharı tuğla kaplı yakma odasına yönlendirilir ve burada oksijenle (havayla) reaksiyona girer. Bu prosesi yöneten temel kimyasal denklem şu şekildedir:



Oluşan çinko oksit daha sonra egzoz havası soğutulduktan sonra torba filtrelerde toplanır ve ardından kâğıt torbalara veya büyük torbalara paketlenir.

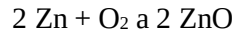
Elektrokimyasal ZnO üretimini gösteren proses akış şeması Şekil 7.48'de gösterilmektedir.



Şekil 7.48: Elektrokimyasal ZnO üretimini gösteren proses akış şeması [62, CEFIC-ZOPA, 2004]

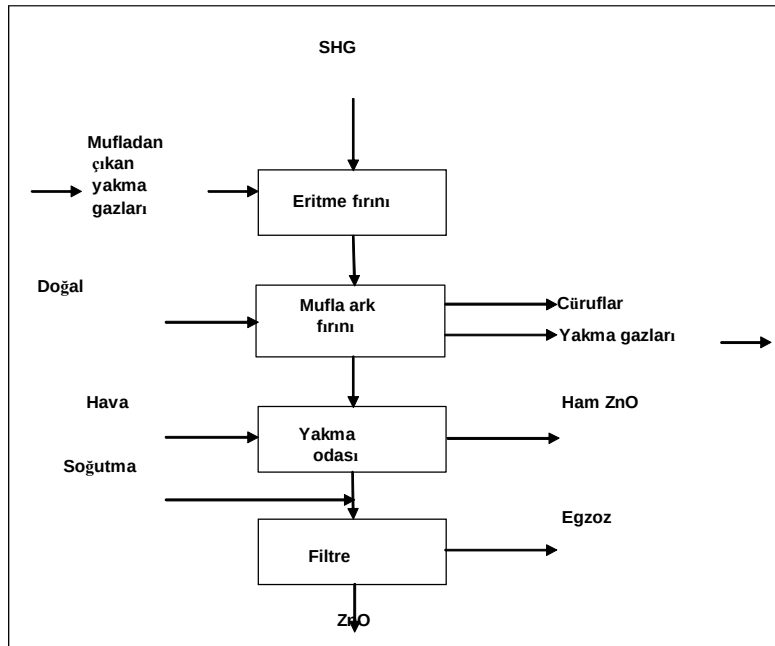
7.17.2.2.2 Mufla

Mufla prosesinde özel yüksek dereceli (SHG) çinko eritme fırınına konulur, burada eritildikten sonra sıvı çinko olarak buharlaştırıcıya (mufla ark fırını) gönderilir. Ardından çinko buharı yakma odasında harici olarak oksitlenir. Bu prosesi yöneten temel kimyasal denklem şu şekildedir:



Oluşan çinko oksit daha sonra egzoz havası soğutulduktan sonra torba filtrelerde toplanır ve ardından kağıt torbalara veya büyük torbalara paketlenir.

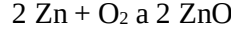
Mufla fırınlarında ZnO üretimini gösteren proses akış şeması Şekil 7.49'da gösterilmektedir.



Şekil 7.49: Mufla fırınlarında ZnO üretiminin proses akış şeması [62, CEFIC-INCOPA, 2004]

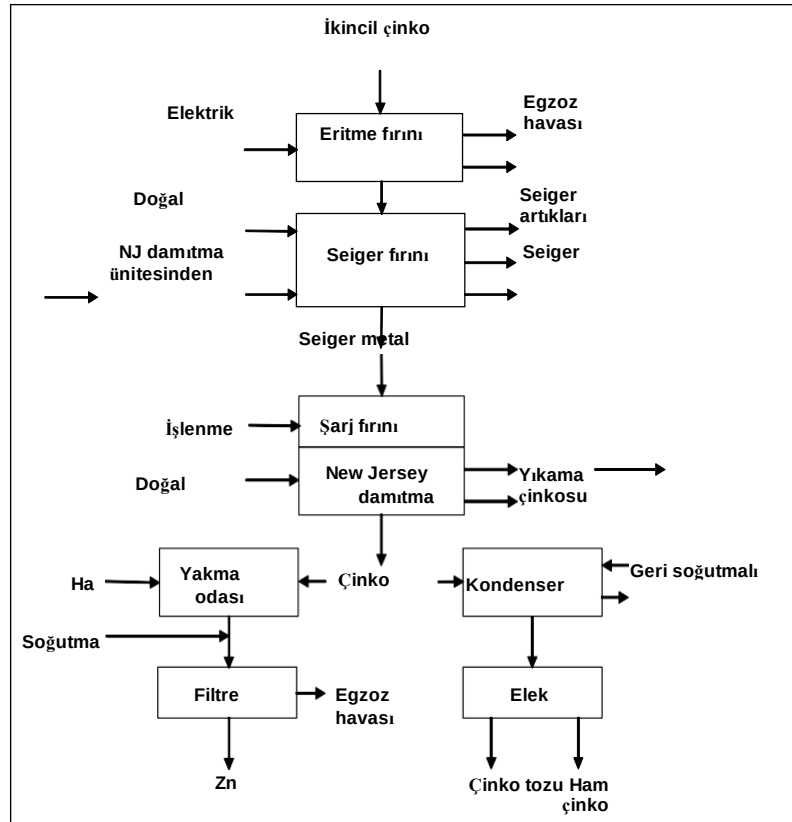
7.17.2.2.3 Rektifikasyon

Kadmiyumun daha önce ayrılması ve buharlaştırma için rektifikasyon yöntemi kullanılması şartıyla ikincil çinko veya birincil çinko kullanılarak da çinko oksit üretmek mümkündür. Bu amaçla New Jersey damıtma yöntemi kullanılır. Birincil çinko bu tip damıtma için doğrudan kullanılırken ikincil çinkonun damıtılmadan önce eritilmesi ve ayrılması gerekir (Seiger prosesi). Rektifikasyon prosesinde çok yüksek saflıkta çinko buharı oluşur, bu daha sonra azotla yoğunlaştırılarak çinko tozu elde edilir veya havayla yakılarak çinko oksit elde edilir. Bu prosesi yöneten temel kimyasal denklem şu şekildedir:



Oluşan çinko oksit daha sonra egzoz havası soğutulduktan sonra torba filtrelerde toplanır ve ardından kağıt torbalara veya büyük torbalara paketlenir.

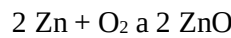
Rektifikasyon prosesiyle ZnO üretimini gösteren akış şeması Şekil 7.50'de gösterilmektedir.



Şekil 7.50: Rektifikasyon prosesiyle ZnO üretimini gösteren akış şeması [62, CEFIC-ZOPA, 2004]

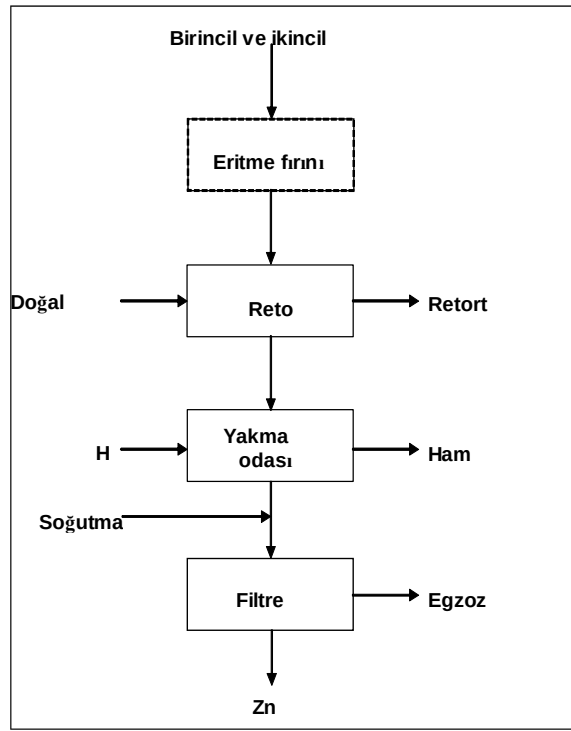
7.17.2.2.4 Retort

Retort prosesinde (pota prosesi) ikincil veya birincil çinko metali retort fırın içine yerleştirilir ve ardından eritilip buharlaştırılır. Çinko metali ayrı bir eritme fırınında da eritilebilir ve ardından buharlaştırma için retorta aktarılabilir. Çinko buharı harici olarak oksitlenir. Bu prosesi yöneten temel kimyasal denklem şu şekildedir:



Oluşan çinko oksit daha sonra egzoz havası soğutulduktan sonra torba filtrelerde toplanır ve ardından kağıt torbalara veya büyük torbalara paketlenir.

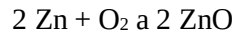
Retortlarda ZnO üretimini gösteren akış şeması Şekil 7.51'de verilmiştir.



Şekil 7.51: Retortlarda ZnO üretimini gösteren proses akış şeması [62, CEFIC-ZOPA, 2004]

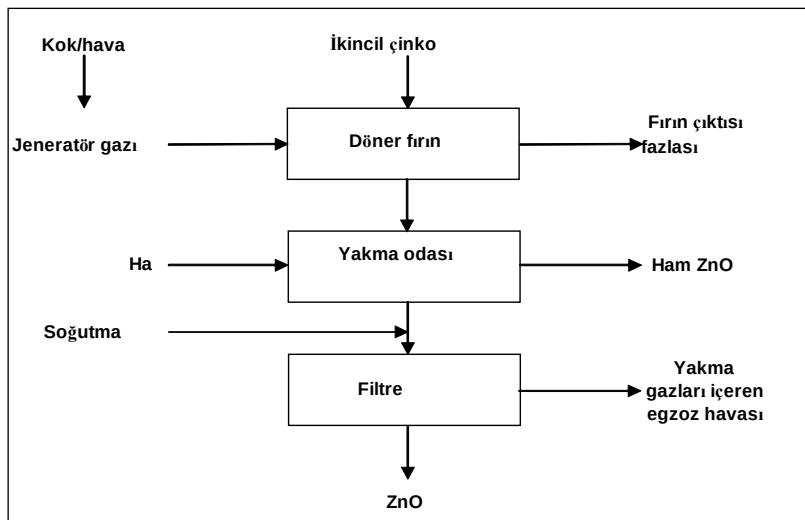
7.17.2.2.5 Döner fırın

İkincil çinko külçeleri döner tamburlu fırına konulur. Fırın içinde çinko kontrollü atmosfer altında kısmen oksitlenerek çinko oksit elde edilir. Çinkonun oksijenle ekzotermal reaksiyonu sonucunda metalik girdi maddesini eritmek ve buharlaştırmak için yeterli ısı üretilir. Sonrasında çinko buharı yakma odasında fırın dışında tamamen oksitlenir. Bu prosesi yöneten temel kimyasal denklem şu şekildedir:



Oluşan çinko oksit daha sonra egzoz havası soğutulduktan sonra torba filtrelerde toplanır ve ardından kâğıt torbalara veya büyük torbalara paketlenir.

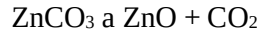
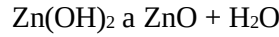
Döner fırınlarda ZnO üretimini gösteren proses akış şeması Şekil 7.52'de verilmektedir.



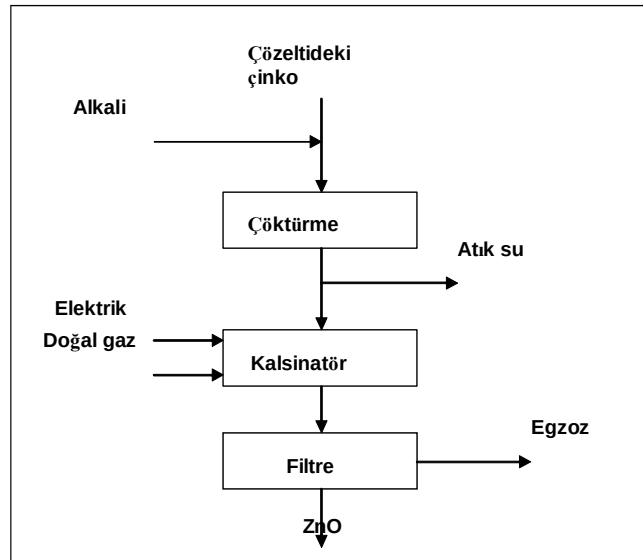
Şekil 7.52: Döner fırınlarda ZnO üretimini gösteren proses akış şeması [62, CEFIC-ZOPA, 2004]

7.17.2.3 Islak kimyasal proses

Islak kimyasal processte başlangıç maddesi genellikle ditionit veya ditionit türevi sentezinden birleşik ürün olarak elde edilen çinko içeren bir çözeltidir. Ayrıca, çok saf çinko oksit türleri sentezlemek için saflaştırılmış çinko tuzu çözeltileri (ağırlıklı olarak sülfat veya klorür) kullanılır. Çinko hidroksit ve/veya karbonat daha sonra alkali eklenerek çözeltilerden çöktürülerek ayrılır. Son olarak çinko oksit kalsinasyon (dehidrasyon, karbonsuzlaştırma) yoluyla üretilir. Çinko asetatın termal ayrışması sonucu da çinko oksit ortaya çıkar. Ana ıslak prosesleri yöneten basitleştirilmiş kimyasal denklemler şunlardır:



Islak kimyasal prosesle ZnO üretimini gösteren proses akış şeması Şekil 7.53'te verilmektedir.



Şekil 7.53: Islak kimyasal prosesle ZnO üretimini gösteren akış şeması [62, CEFIC-ZOPA, 2004]

7.17.3 Mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri

Bu bölümde mevcut tüketim ve emisyon seviyeleri kısaca özetlemektedir ve temel çevresel konular ele alınmaktadır. Tüketim ve emisyonlarla ilgili daha ayrıntılı bilgi için yukarıda prosesle ilgili bölümlere bakın.

Toprağa salınan emisyonların tüm çinko oksit üretim proseslerinde sıfır olduğu varsayılsa da havaya ve suya boşaltım oranı ve miktarı bu prosesler arasında farklılık göstermektedir. Kullanılan başlangıç maddesine bağlı olarak pirometalürjik (doğrudan ve dolaylı) proseslerde (bkz. Bölüm 7.17.2.1 ve 7.17.2.2) yalnızca havaya salınan söz konusu iken ıslak kimyasal proseslerde (Bölüm 7.17.2.3) suya salınan emisyonların göz önünde bulundurulması gerekir.

Çinko oksidin %85'inden fazlası ikincil hammaddelerden (yani yeniden eritilmiş çinko, tepedeki veya tabandaki kül cürufaları, çinko küller, cürufalar, yan ürün çinko çözeltileri vb.) üretilir. Farmasötik dereceli çinko oksit üretiminde özel yüksek saflıkta çinko (%99,995 çinko) yaygın olarak kullanılır. Üretilen yan ürünlerin tamamı tamamen geri kazanılabilir.

Çinko oksit üretimi için harici enerji girdisi yalnızca çinkoyu buharlaştırma aşamasında gerekir. Doğrudan veya dolaylı ısıtma için gaz veya gaz yağı kullanılır. Torbalı süzgeç odası vantilatörleri gibi yardımcı ekipmanlar elektrikle çalışır.

67/548/EEC sayılı AB Direktifinin 29. ATP taslağında çinko oksit çevre için tehlikeli maddeler listesindedir. Çinko ve çinko bileşikleri, 793/93/EEC tüzüğüne göre gerçekleştirilen kapsamlı bir risk değerlendirmesinden geçirilmiştir.

Çinko oksit üreticileri tarafından 2002 yılı için farklı proseslere ait havaya salınan emisyonlar Tablo 7.92'de sunulmaktadır. Toz emisyonları yalnızca ürün filtre sistemlerinde ortaya çıkarken, SO₂, NO_x ve CO₂ emisyonları ise ısıtma sistemlerinden çıkan yakma gazlarından kaynaklanır. Ancak, doğrudan ve döner fırınlı proseslerin kullanıldığı durumlarda bu egzoz akımları birleştirilir.

Üretilen bir ton ZnO başına havaya salınan özgül emisyonlar Tablo 7.92'de verilmektedir.

Proses	Egzoz havası hacmi	Toz	SO ₂	NO _x	CO ₂
	m ³ /t ZnO	g/t	g/t	g/t	kg/t
	(Ürün filtre sistemleri)		(Yakma gazları)		
Elektrotermal	<97000	690	<150	<125	<130
Mufla	100000	250	200	300	450
Rektifikasyon	36300	250	64	830	950
Retort	85000	<50	200	<500	418
Islak kimyasal 1/2	34000	725	200	veri yok	veri yok
	(Egzoz havası ve yakma gazları birlikte)				
Doğrudan	60000	<50	625	<750	875
Döner fırın	66000	165	200	300	330

Notlar:
SO₂: tahmini değerler, NO_x: tahmini ve ölçülen değerler, CO₂: kömür, gaz veya yakıt tüketimine göre hesaplanan değerler, toz: ölçülen değerler; ıslak kimyasal proses: bir üretici, sınırlı üretim kapasitesine sahip bu çok özel proses için havaya salınan emisyonların sıfır olduğunu bildirmiştir ve veriler iki farklı tesisten alınmıştır

Tablo 7.92: Çeşitli proses yöntemleriyle üretilen bir ton ZnO başına havaya salınan emisyonlar [62, CEFIC-ZOPA, 2004]

Çeşitli pirometalürjik proses yöntemleri suya salınan emisyonlara sebep olmaz. Buna karşılık ıslak kimyasal prosesin havaya salınan emisyonu sebep olmadığı açıktır. Ancak, Tablo 7.93'te gösterildiği gibi ıslak kimyasal proses yöntemlerinde havaya salınan emisyonlar söz konusu olabilir.

Proses	Atık su hacmi	Cl ⁻	SO ₄ ⁺	Zn ²⁺	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	KOI
	m ³ /t ZnO	kg/t	kg/t	kg/t	kg/t	kg/t	kg/t
Doğrudan	0	0	0	0	0	0	0
Elektrotermal	0	0	0	0	0	0	0
Mufla	0	0	0	0	0	0	0
Rektifikasyon	0	0	0	0	0	0	0
Retort	0	0	0	0	0	0	0
Döner fırın	0	0	0	0	0	0	0
Islak kimyasal 1	25	875 ^a	1000 ^b	0	0	0	0
Islak kimyasal 2	0	0	0	0	0	0	0

Notlar: Islak kimyasal proses 1: a: çinko klorür çözeltisiyle başlanırsa; b: çinko sülfat çözeltisiyle başlanırsa; Islak kimyasal proses 2: çinko oksit yan ürün olarak üretildiğinde atık suyun tamamen geri kazanılması

Tablo 7.93: Çeşitli proses yöntemleriyle üretilen bir ton ZnO başına suya salınan özgül emisyonlar [62, CEFIC-ZOPA, 2004]

Üretilen bir ton ZnO başına katı atık emisyonları Tablo 7.94'te verilmektedir. Yalnızca doğrudan proseste cüruf şeklinde atık oluşur, bu da katı atık sahasına gönderilir ya da yol yapımında kullanılır. Diğer tüm proseslerde yan ürünlerin hepsi tamamen yeniden kullanıldığından katı atık oluşmaz.

Proses	Ham madde	Atık	Atıkların yapısı	Gönderildiği yer	Yeniden kullanılma oranı
	kg/ton	kg/ton	-	-	%
Doğrudan	1110	200	Cüruf	Yol yapımı/katı atık sahası	0
Dolaylı					
Elektrotermal	903	106	Kül cüruf	Geri dönüştürme	100
Mufla	830	30 (*)	Kül cüruf	Geri dönüştürme	100
Rektifikasyon	938	134	Kül cüruf	Geri dönüştürme	100
Retort	900	98	Kül cüruf	Geri dönüştürme	100
Döner fırın	1105	360	Kül cüruf	Geri dönüştürme	100
Islak kimyasal 1/2	1700	20	Çamur	Geri dönüştürme	100

Notlar: Hesaplanan ortalama proses verileri, atıkların şekli: geri dönüştürmeye uygun kül cüruf ve diğer çinko taşıyan yan ürünler; (*) Verilerin alındığı kaynak: 'Sachbilanz Zink, 2001, RWTH Aachen.

Tablo 7.94: Üretilen bir ton ZnO başına katı atık emisyonları [62, CEFIC-ZOPA, 2004]

Tablo 7.95'te gösterildiği gibi üretilen bir ton ZnO başına enerji tüketimi farklı proses yöntemleri arasında değişiklik göstermektedir.

Proses	Elektrik	Kök	Akaryakıt	Gaz	Toplam enerji tüketimi
	kWh/ton	kg/ton	kg/ton	m ³ /ton	GJ/ton
Doğrudan	155	250	120*	150*	13,0
Dolaylı					
Elektrotermal	919	0	0	54	5,2
Mufla	120	0	0	230	8,6
Rektifikasyon	501	0	0	355	14,4
Retort	247	0	0	224	9,3
Döner fırın	198	100	0	7	3,8
Islak kimyasal 1/2	220	0	0	332	14,0

Notlar: Enerji tüketimi ve toplam enerji tüketimi: hesaplanan ortalama değerler; *bu proses türü için enerji kaynağı olarak gaz veya akaryakıt kullanılır.

Tablo 7.95: Bir ton ZnO başına enerji tüketimi [62, CEFIC-ZOPA, 2004]

7.17.4 Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler

Giriş: Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler – bkz. Bölüm 7.1.4

Daha önce belirtildiği için çinko oksit üretiminde yaygın olarak kullanılan başlıca üç proses vardır. Doğrudan ve ıslak kimyasal prosesler önceki bölümlerde alt proseslere ayrılmamıştır. Dolaylı proses için beş ayrı proses yöntemi tanımlanmıştır: elektrotermal, mufla, rektifikasyon, retort ve döner fırın prosesler.

Çinko oksit üretimi için Mevcut En İyi Tekniği belirlerken yukarıda açıklanan üç temel üretim prosesi (doğrudan, dolaylı- beş proses yöntemiyle birlikte ıslak kimyasal) dikkat alınmalıdır, çünkü bu proseslerin tümü enerji tasarrufu sağlamak ve çevre üzerindeki etkileri azaltmak amacıyla Avrupa genelinde uygulanmaktadır [62, CEFIC-ZOPA, 2004].

Çinko oksit üretiminde kullanılan çeşitli teknikler çinkonun geri dönüşüm zincirinin bir parçasıdır. Farklı ikincil çinko taşıyan artıklardan itibaren tüm prosesler enerji tüketimi ve emisyonlar açısından benzerlik göstermektedir. Farklı tekniklerin kullanılması sonucu oluşan artıklar diğer proseslerde hammadde olarak kullanılabilir. Yalnızca doğrudan proseste inert cüruf oluşur ancak bu proses oksitleyici çinko artıklarının geri dönüşümünü sağlayacak şekilde özel olarak oluşturulmuştur [85, EIPPCB, 2004- 2005].

Çinko oksit sektöründe yakın zamanda meydana gelen gelişmelerin ağırlıklı olarak mevcut azaltma teknolojilerinin güvenilirliğini artırmayı amaçladığına dikkat edilmelidir [62, CEFIC-ZOPA, 2004]:

- Acil durum güç kaynakları, elektrik kesintisi durumunda bile hava toz giderme filtrelerinin çalışmasını sağlayacaktır
- Atık su oluşan ıslak kimyasal proseslerde suya salınan atık suların sürekli izlenmesi çevrenin korunmasına ve arıza söz konusu olduğunda önleyici tedbirlerin başlatılmasına yardımcı olur.

Yukarıdakilere ek olarak mevcut üretim tesislerinin çoğu Seveso II Direktifi kapsamına girmektedir. Tehlikeli maddeler içeren büyük kaza tehlikelerinin kontrolüyle ilgili bu Direktifin [23, AB Konseyi, 1996] amacı büyük kazaların önlenmesi ve bunların insanlar ve çevre üzerindeki etkilerinin sınırlandırılmasıdır.

7.17.4.1 Çinko oksit üretimi için doğrudan proses

Tanım

Doğrudan veya Amerikan proseste sıcak daldırılmalı galvanizleme sonucu oluşan cüruflar, küller veya doğrudan prosesten çıkan artıklar gibi oksitlenmiş çinko taşıyıcılar başlangıç maddesi olarak kullanılır. Bu proseste başlangıç maddesi (çinko oksit bileşikleri) öncelikle karbonla indirgenir ve ardından metal buharlar havayla yakılıp oksitlenerek çinko oksit elde edilir.

Daha ayrıntılı bilgi için Bölüm 7.17.1.1, 7.17.2 ve özellikle 7.17.2.1'e bakın. Ayrıca Şekil 7.46 ve Şekil 7.47 'ye bakın.

Elde edilen çevresel faydalar

Çevre üzerindeki etkinin azaltılması (hava emisyonları ve katı madde salımları). Çinko oksidin %85'inden fazlası ikincil hammaddelerden (yani yeniden eritilmiş çinko, tepedeki veya tabandaki kül cürufları, çinko küller, cüruflar, yan ürün çinko çözeltileri vb.) üretilir.

Çapraz ortam etkileri

Tablo 7.94'te gösterildiği gibi doğrudan proses sonucunda cüruf şeklinde atık oluşur, bu da yol yapımında kullanılır veya bu amaç için kullanılmasında kısıtlamalar söz konusuysa katı atık sahasına gönderilir.

İşletim verileri

Doğrudan prosese ait havaya özgül emisyonlar ve enerji tüketimi aşağıdaki gibidir:

- Toz: 220 g/t
- SO₂: 625 g/t
- NO_x: 300 g/t
- CO₂: 875 kg/t
- Toplam enerji tüketimi: 13 GJ/t.

Uygulanabilirlik

Doğrudan proses yöntemiyle çinko oksit üreten tesislerde uygulanabilir.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç

Oksitleyici çinko artıklarını kullanarak çevrenin korunması, proses veriminin artırılması, enerji tasarrufu sağlanması ve havaya salınan emisyonların azaltılması.

Örnek tesisler

Hollanda'daki çinko oksit tesisi (NL-1).

Referans literatür

[62, CEFIC-ZOPA, 2004], [6, CEFIC, 2002], [48, W. Buchner ve ark., 1989], [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.17.4.2 Çinko oksit üretimi için kullanılan dolaylı prosesler**7.17.4.2.1 Elektrotermal proses**Tanım

Bölüm 7.17.1.1, 7.17.2 ve özellikle 7.17.2.2.1'de açıklandığı gibi Şekil 7.46 ve Şekil 7.48'e bakın.

Elde edilen çevresel faydalar

Çevre üzerindeki etkinin azaltılması (hava emisyonları). Özel yüksek saflıkta birincil metalden farmasötik dereceli ürün üreten BK'deki bir tesis haricinde çinko oksitin büyük bölümü ikincil hammaddelerden üretilir. Suya veya toprağa emisyon söz konusu değildir. Çinko içeren tüm artıklar geri dönüştürülür.

Çapraz ortam etkileri

Bu tekniğin uygulanmasının sebep olduğu herhangi bir dezavantaj bildirilmemiştir.

İşletim verileri

Elektrotermal doğrudan prosese ait havaya özgül emisyonlar ve enerji tüketimi aşağıdaki gibidir:

- Toz: 690 g/t
- SO₂: <150 g/t
- NO_x: <125 g/t
- CO₂: <130 kg/t
- Toplam enerji tüketimi: 5,2 GJ/t.

Uygulanabilirlik

Elektrotermal proses yöntemini kullanarak dolaylı prosesle çinko oksit üreten tesislerde uygulanabilir.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç

Oksitleyici çinko artıklarını kullanarak çevrenin korunması, proses veriminin artırılması, enerji tasarrufu sağlanması ve havaya salınan emisyonların azaltılması.

Örnek tesisler

Birleşik Krallık'taki çinko oksit tesisi (UK-4).

Referans literatür

[62, CEFIC-ZOPA, 2004], [6, CEFIC, 2002], [48, W. Buchner ve ark., 1989], [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.17.4.2.2 Mufla prosesi**Tanım**

Bölüm 7.17.1.1, 7.17.2 ve özellikle 7.17.2.2.2'de açıklandığı gibi. Şekil 7.46 ve Şekil 7.49'e bakın.

Elde edilen çevresel faydalar

Çevre üzerindeki etkinin azaltılması (hava emisyonları). Çinko oksidin büyük bölümü ikincil hammaddelerden üretilir. Suya veya toprağa emisyon söz konusu değildir. Çinko içeren tüm artıklar geri dönüştürülür.

Çapraz ortam etkileri

Bu tekniğin uygulanmasının sebep olduğu herhangi bir dezavantaj bildirilmemiştir.

İşletim verileri

Doğrudan prosese ait havaya özgül emisyonlar ve enerji tüketimi aşağıdaki gibidir:

- Toz – 250 g/t
- SO₂ – 200 g/t
- NO_x – 300 g/t
- CO₂ – 450 kg/t
- Toplam enerji tüketimi– 8,6 GJ

Uygulanabilirlik

Mufla prosesi yöntemini kullanarak dolaylı prosesle çinko oksit üreten tesislerde uygulanabilir.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç

Oksitleyici çinko artıklarını kullanarak çevrenin korunması, proses veriminin artırılması, enerji tasarrufu sağlanması ve havaya salınan emisyonların azaltılması.

Örnek tesisler

Birleşik Krallık'taki çinko oksit tesisi (UK-2).

Referans literatür

[62, CEFIC-ZOPA, 2004], [6, CEFIC, 2002], [48, W. Buchner ve ark., 1989], [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.17.4.2.3 Rektifikasyon prosesi**Tanım**

Bölüm 7.17.1.1, 7.17.2 ve özellikle 7.17.2.2.3'te açıklandığı gibi. Şekil 7.46 ve Şekil 7.50'e bakın.

Elde edilen çevresel faydalar

Çevre üzerindeki etkinin azaltılması (hava emisyonları). Çinko oksitin büyük bölümü ikincil hammaddelerden üretilir. Suya veya toprağa emisyon söz konusu değildir. Çinko içeren tüm artıklar geri dönüştürülür.

Çapraz ortam etkileri

Bu tekniğin uygulanmasının sebep olduğu herhangi bir dezavantaj bildirilmemiştir.

İşletim verileri

Doğrudan prosese ait havaya özgül emisyonlar ve enerji tüketimi aşağıdaki gibidir:

- Toz – 250 g/t
- SO₂ – 64 g/t
- NO_x – 830 g/t
- CO₂ – 950 kg/t
- Toplam enerji tüketimi– 14,4 GJ

Uygulanabilirlik

Rektifikasyon yöntemini kullanarak dolaylı prosesle çinko oksit üreten tesislerde uygulanabilir.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç

Oksitleyici çinko artıklarını kullanarak çevrenin korunması, proses veriminin artırılması, enerji tasarrufu sağlanması ve havaya salınan emisyonların azaltılması.

Örnek tesisler

Almanya'daki çinko oksit tesisi (DE-4).

Referans literatür

[62, CEFIC-ZOPA, 2004], [6, CEFIC, 2002], [48, W. Buchner ve ark., 1989], [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.17.4.2.4 Retort prosesiTanım

Bölüm 7.17.1.1, 7.17.2 ve özellikle 7.17.2.2.4'te açıklandığı gibi. Şekil 7.46 ve Şekil 7.51'e bakın.

Elde edilen çevresel faydalar

Çevre üzerindeki etkinin azaltılması (hava emisyonları). Çinko oksidin büyük bölümü ikincil hammaddelerden üretilir. Suya veya toprağa emisyon söz konusu değildir. Çinko içeren tüm artıklar geri dönüştürülür.

Çapraz ortam etkileri

Bu tekniğin uygulanmasının sebep olduğu herhangi bir dezavantaj bildirilmemiştir.

İşletim verileri

Doğrudan prosese ait havaya özgül emisyonlar ve enerji tüketimi aşağıdaki gibidir:

- Toz – 500 g/t
- SO₂ – 200 g/t
- NO_x – 300 g/t
- CO₂ – 418 kg/t
- Toplam enerji tüketimi– 9,3 GJ

Uygulanabilirlik

Retort yöntemini kullanarak dolaylı prosesle çinko oksit üreten tesislerde uygulanabilir.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç

Oksitleyici çinko artıklarını kullanarak çevrenin korunması, proses veriminin artırılması, enerji tasarrufu sağlanması ve havaya salınan emisyonların azaltılması.

Örnek tesisler

İspanya'daki çinko oksit tesisi (ES-3).

Referans literatür

[62, CEFIC-ZOPA, 2004], [6, CEFIC, 2002], [48, W. Buchner ve ark., 1989], [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.17.4.2.5 Döner fırın prosesi

Tanım

Bölüm 7.17.1.1, 7.17.2 ve özellikle 7.17.2.2.5'te açıklandığı gibi.Şekil 7.46 ve Şekil 7.52'e bakın.

Elde edilen çevresel faydalar

Çevre üzerindeki etkinin azaltılması (hava emisyonları). Çinko oksidin büyük bölümü ikincil hammaddelerden üretilir. Suya veya toprağa emisyon söz konusu değildir. Çinko içeren tüm artıklar geri dönüştürülür.

Çapraz ortam etkileri

Bu tekniğin uygulanmasının sebep olduğu herhangi bir dezavantaj bildirilmemiştir.

İşletim verileri

Doğrudan prosese ait havaya özgül emisyonlar ve enerji tüketimi aşağıdaki gibidir:

- Toz – 165 g/t
- SO₂ – 200 g/t
- NO_x – 300 g/t
- CO₂ – 330 kg/t
- Toplam enerji tüketimi– 3,8 GJ

Uygulanabilirlik

Döner fırın yöntemini kullanarak dolaylı prosesle çinko oksit üreten tesislerde uygulanabilir.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç

Oksitleyici çinko artıklarını kullanarak çevrenin korunması, proses veriminin artırılması, enerji tasarrufu sağlanması ve havaya salınan emisyonların azaltılması.

Örnek tesisler

Almanya'daki çinko oksit tesisi (DE-3).

Referans literatür

[62, CEFIC-ZOPA, 2004], [6, CEFIC, 2002], [48, W. Buchner ve ark., 1989], [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.17.4.3 Islak kimyasal prosesle çinko oksit üretimi

Tanım

Islak kimyasal proseste başlangıç maddesi genellikle çinko içeren bir çözeltilidir. Ayrıca, çok saf çinko oksit türleri sentezlemek için saflaştırılmış çinko tuzu çözeltileri (ağırlıklı olarak sülfat (ZnSO_4) veya klorür (ZnCl_2)) kullanılır. Çinko hidroksit ve/veya karbonat daha sonra alkali eklenerek çözeltilerden çöktürülerek ayrılır. Son olarak, çinko oksit kalsinasyon yoluyla üretilir.

Bölüm 7.17.1.1, 7.17.2 ve özellikle 7.17.2.3'e bakın Şekil 7.46 ve Şekil 7.53'e bakın.

Elde edilen çevresel faydalar

Çevre üzerindeki etkinin azaltılması (havaya ve suya emisyonlar). Çinko oksidin büyük bölümü, hiposülfürik asit ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$) tuzlarının senteziyle birleşik ürün olarak elde edilen, çinko içeren çözeltilerden üretilir. Toprağa emisyon söz konusu değildir. Çinko içeren tüm artıklar geri dönüştürülür.

Çapraz ortam etkileri

Bu tekniğin uygulanmasının sebep olduğu herhangi bir dezavantaj bildirilmemiştir.

Ancak, ıslak kimyasal proseste, diğer ZnO proseslerinin tümünde olduğu gibi havaya salınan emisyonlar dışında suya salınan emisyonlar da söz konusudur.

İşletim verileri

Doğrudan prosese ait havaya özgül emisyonlar ve enerji tüketimi aşağıdaki gibidir:

- Toz – 725 g/t
- SO_2 – 200 g/t
- NO_x – veri gönderilmedi
- CO_2 – veri gönderilmedi
- Toplam enerji tüketimi– 14 GJ/t

Doğrudan prosese ait suya özgül emisyonlar aşağıdaki gibidir:

- Klorürler – 875 kg/t ZnO, başlangıç maddesi ZnCl_2 çözeltisi olduğunda
- Sülfatlar – 1000 kg/t ZnO, başlangıç maddesi ZnSO_4 çözeltisi olduğunda.

Bununla birlikte, çinko oksit yan ürün olarak üretildiğinde atık suyu tamamen geri kazanmanın mümkün olduğu unutulmamalıdır.

Uygulanabilirlik

Islak kimyasal prosesle çinko oksit üreten tesislerde uygulanabilir.

Ekonomi

Veri gönderilmedi.

Uygulama için itici güç

Diğer proseslerden çıkan çinko çözeltilerini kullanarak çevrenin korunması, ZnO üretiminin proses veriminin artırılması, enerji tasarrufu sağlanması ve suya salınan emisyonların azaltılması.

Örnek tesisler

Almanya'daki çinko oksit tesisi (DE-2).

Referans literatür

[62, CEFIC-ZOPA, 2004], [6, CEFIC, 2002], [48, W. Buchner ve ark., 1989], [85, EIPPCB, 2004-2005].

7.17.5 Çinko Oksit Üretimi için Mevcut En İyi Teknikler

Mevcut En İyi Teknikleri (MET) Bölümü ve içeriğinin anlaşılması için genel bilgiler Bölüm 7.1.5.'te yer almaktadır.

Çinko oksit AB'de üç temel proses ve çeşitli teknolojik yöntemler (doğrudan proses, dolaylı proses (beş teknolojik yöntem) ve kısmen ıslak kimyasal proses) kullanılarak üretilir.

Ancak, beş dolaylı proses grubu içinde bazı yöntemler özgül emisyon veya enerji ihtiyacı bakımından farklı avantajlar sunabilir. Dolaylı proses kullanılan yeni ZnO tesisinde, konum, kullanılabilir enerji kaynağı, yeni tesis inşası için gerekli yatırım, tesislerin kullanım ömrü ve tesislerin yıllık üretimiyle ilgili faktörler başta olmak diğer faktörler de dikkate alınarak bu beş yöntemden biri uygulanabilir.

Böyle bir seçimin karmaşıklığı göz önüne alındığında proses yöntemlerinden hiçbirisi genel geçer MET olarak seçilmez ve beş dolaylı ZnO proses yöntemine ait MET sonuçları burada paralel olarak sunulmaktadır.

Yukarıda belirtilen yedi ZnO prosesinin ortak ve farklı ve ayırt edici özellikleri dikkate alındığında çıkarılan MET sonuçları aşağıdaki gibi kısmen ortak kısmen de paraleldir.

Pirometalürjik doğrudan ve dolaylı proses yöntemleriyle çinko oksit üretimi için MET:

1. Elektrik kesintisi durumunda bile ürün torba filtrelerinin çalışmaya devam etmesi için acil durum güç kaynağı sistemlerinin kurulması ve düzgün şekilde bakımlarının yapılması (bkz. Bölüm 7.17.4).

Doğrudan prosesle çinko oksit üretimi için MET:

1. Çinko ve çinko oksit üretim sektörlerinin çevre üzerindeki etkisini azaltmak (enerji tasarrufu, hava emisyonlarının ve atık sahasına boşaltımların azaltılması) çinko içeren ikincil hammadde kullanımının en üst düzeye çıkarılması- bkz. Bölüm 7.17.2.1, 7.17.3 ve 7.17.4.1.
2. Aşağıdaki çevresel faydalara ve performans hedeflerine ulaşmak için döner fırına beslenen hammadde karışımlarının (ikincil oksitleyici çinko bileşikleri, kok ve kireç) optimum oranda tutulması ve proses parametrelerinin kontrolünü geliştirerek indirgeme ve oksitleme adımlarında proses veriminin artırılması (bkz. Bölüm 7.17.2.1, 7.17.3 ve 7.17.4.1):
 - ZnO ürün filtresinden havaya salınan toz emisyonlarının bir ton ZnO ürünü başına 0,05 kg'ın altına düşürülmesi
 - Isıtma sistemlerinde yakma gazları nedeniyle havaya salınan emisyonların: bir ton ZnO ürünü başına SO₂ için <0,6 kg, NO_x için <0,75 kg, CO₂ için <875 kg'a düşürülmesi
 - Toplam enerji tüketiminin bir ton ZnO ürünü başına 13 GJ'nin altına düşürülmesi
 - Proseste üretilen toplam cüruf miktarının bir ton ZnO ürünü başına 200 kg'ın altına düşürülmesi.

Dolaylı proses yöntemiyle çinko oksit üretimi için MET:

1. Aşağıdaki çevresel faydalara ve performans hedeflerine ulaşmak için proses parametrelerinin kontrolünü geliştirerek dolaylı elektrotermal yöntemle çinko oksit üretiminde proses veriminin artırılması (bkz. Bölüm 7.17.2.2, 7.17.3 ve 7.17.4.2):

- ZnO ürün filtresinden havaya salınan toz emisyonlarının bir ton ZnO ürünü başına 0,7 kg'ın altına düşürülmesi
 - Isıtma sistemlerinde yakma gazları nedeniyle havaya salınan emisyonların: bir ton ZnO ürünü başına SO₂ için <0,15 kg, NO_x için <0,125 kg, CO₂ için <130 kg'a düşürülmesi
 - Toplam enerji tüketiminin bir ton ZnO ürünü başına 5,2 GJ'nin altına düşürülmesi
2. Aşağıdaki çevresel faydalara ve performans hedeflerine ulaşmak için proses parametrelerinin kontrolünü geliştirerek dolaylı mufla yöntemle çinko oksit üretiminde proses veriminin artırılması (bkz. Bölüm 7.17.2.2, 7.17.3 ve 7.17.4.2):
- ZnO ürün filtresinden havaya salınan toz emisyonlarının bir ton ZnO ürünü başına 0,25 kg'ın altına düşürülmesi
 - Isıtma sistemlerinde yakma gazları nedeniyle havaya salınan emisyonların: bir ton ZnO ürünü başına SO₂ için <0,2 kg, NO_x için <0,3 kg, CO₂ için <450 kg'a düşürülmesi
 - Toplam enerji tüketiminin bir ton ZnO ürünü başına 8,6 GJ'nin altına düşürülmesi
3. Aşağıdaki çevresel faydalara ve performans hedeflerine ulaşmak için proses parametrelerinin kontrolünü geliştirerek dolaylı rektifikasyon yöntemiyle çinko oksit üretiminde proses veriminin artırılması (bkz. Bölüm 7.17.2.2, 7.17.3 ve 7.17.4.2):
- ZnO ürün filtresinden havaya salınan toz emisyonlarının bir ton ZnO ürünü başına 0,25 kg'ın altına düşürülmesi
 - Isıtma sistemlerinde yakma gazları nedeniyle havaya salınan emisyonların: bir ton ZnO ürünü başına SO₂ için <0,1 kg, NO_x için <0,8 kg, CO₂ için <950 kg'a düşürülmesi
 - Toplam enerji tüketiminin bir ton ZnO ürünü başına 14,4 GJ'nin altına düşürülmesi
4. Aşağıdaki çevresel faydalara ve performans hedeflerine ulaşmak için proses parametrelerinin kontrolünü geliştirerek dolaylı retort yöntemiyle çinko oksit üretiminde proses veriminin artırılması (bkz. Bölüm 7.17.2.2, 7.17.3 ve 7.17.4.2):
- ZnO ürün filtresinden havaya salınan toz emisyonlarının bir ton ZnO ürünü başına 0,05 kg'ın altına düşürülmesi
 - Isıtma sistemlerinde yakma gazları nedeniyle havaya salınan emisyonların: bir ton ZnO ürünü başına SO₂ için <0,2 kg, NO_x için <0,5 kg, CO₂ için <420 kg'a düşürülmesi
 - Toplam enerji tüketiminin bir ton ZnO ürünü başına 9,3 GJ'nin altına düşürülmesi
5. Aşağıdaki çevresel faydalara ve performans hedeflerine ulaşmak için proses parametrelerinin kontrolünü geliştirerek dolaylı döner fırın yöntemiyle çinko oksit üretiminde proses veriminin artırılması (bkz. Bölüm 7.17.2.2, 7.17.3 ve 7.17.4.2):
- ZnO ürün filtresinden havaya salınan toz emisyonlarının bir ton ZnO ürünü başına 0,17 kg'ın altına düşürülmesi
 - Isıtma sistemlerinde yakma gazları nedeniyle havaya salınan emisyonların: bir ton ZnO ürünü başına SO₂ için <0,2 kg, NO_x için <0,3 kg, CO₂ için <330 kg'a düşürülmesi
 - Toplam enerji tüketiminin bir ton ZnO ürünü başına 3,8 GJ'nin altına düşürülmesi

Islak kimyasal proses yöntemiyle çinko oksit üretimi için MET:

1. Sucul ortamı korumak ve arızalar meydana geldiğinde önleyici tedbirleri başlatmak için suya boşaltılan atık suların sürekli izlenmesini sağlayacak sistem kurulması ve bakımının düzgün şekilde yapılması (bkz. Bölüm 7.17.4).
2. Aşağıdaki çevresel faydalara ve performans hedeflerine ulaşmak için proses parametrelerinin kontrolünü geliştirerek ıslak kimyasal proses yöntemiyle çinko oksit üretiminde proses veriminin artırılması (bkz. Bölüm 7.17.2.3, 7.17.3 ve 7.17.4.3):
 - ZnO ürün filtresinden havaya salınan toz emisyonlarının bir ton ZnO ürünü başına 0,7 kg'ın altına düşürülmesi
 - Isıtma sistemlerinde yakma gazları nedeniyle havaya salınan SO₂ emisyonların bir ton ZnO ürünü başına 0,2 kg'ın altına düşürülmesi
 - Toplam enerji tüketiminin bir ton ZnO ürünü başına 14 GJ'nin altına düşürülmesi
3. ZnO üretimine ZnCl₂ veya ZnSO₄ çözeltisiyle başlandığında boşaltılan atık su miktarının üretilen bir ton ZnO başına 25 m³'ü aşmamasını sağlayarak ZnO tesisindeki optimum su dengesinin korunması. Bu, klorür veya sülfat iyonları içeren atık suların sucul ortam üzerindeki etkisini azaltır (bkz. Bölüm 7.17.3 ve 7.17.4.3).

Not:

Çinko oksit yan ürün olarak üretildiğinde atık suyun tamamen geri kazanılması mümkündür (bkz. Bölüm 7.17.3 ve 7.17.4.3).

8 LVIC-S ENDÜSTRİSİNDE YAYGIN OLARAK UYGULANAN AZALTICI ÖNLEMLER

8.1 Genel açıklamalar

Bu belgedeki önceki 2-7. Bölümlerde, LVIC-S endüstrisinin temelini oluşturan belirli tesislerde çevrenin yüksek seviyede korunabilmesini sağlayabileceği düşünülen teknikler gösterilmeye çalışılmıştır.

Bu belgedeki önceki 2-7. Bölümlerin 4. Kısımlarında, LVIC-S endüstrisinde MET'nin belirlenmesinde en uygun olduğu düşünülen tekniklerin analizi ve tanımlanmasına odaklanılmıştır. Bazı durumlarda, bu bilgilerde bahsi geçen teknik kullanılarak ulaşılabilecek tüketim ve emisyon seviyeleri yer almakta ve EKÖK izinleri gereken LVIC-S tesislerinde bir tekniğin uygulanmasıyla ilgili diğer hususlar ele alınmaktadır.

Önceki bölümlerde MET'nin belirlenmesinde değerlendirilecek tekniklerin Direktifin 2(11). Maddesi ve IV. Ekine göre kapsamlı olarak analiz edildiğini de belirtmek gerekir. Ek IV'te MET belirlenirken göz önünde bulundurulmuş genel hususların bir listesi yer almaktadır. Bunlar aşağıda belirtilmiştir [11, AB Konseyi, 1996]:

- Düşük miktarda atık oluşturan teknolojilerin kullanılması
- Daha az zararlı maddelerin kullanılması
- Uygulanabilir durumlarda, proseste oluşan ve kullanılan madde ve atıkların geri kazanım ve geri dönüşümünün sürekli iyileştirilmesi
- Endüstriyel ölçekte denenip başarılı olmuş karşılaştırılabilir süreçler, tesisler veya işletim yöntemlerinin kullanılması
- Teknolojik gelişmeler ve bilimsel bilgi ve anlayıştaki değişiklikler
- İlgili emisyonların doğası, etkileri ve hacmi
- Yeni veya mevcut tesislerin devreye alınma tarihleri
- Mevcut en iyi tekniğin uygulanabilmesi için gereken süre
- Proseste kullanılan hammaddelerin (su dahil) tüketimi ve doğası ve enerji verimleri
- Emisyonların çevre üzerindeki genel etkisini ve bunla ilgili risklerin önlenmesi veya en aza indirilmesi gerekliliği
- Kazaların önlenmesi ve çevreyi etkileyecek sonuçların en aza indirilmesi gerekliliği
- Madde 16 (2) uyarınca Komisyon veya uluslararası kuruluşlar tarafından yayınlanan bilgiler.

Direktifin IV. Ekinde yer alan hususların dışında, LVIC-S üretiminde kullanılan hammaddelerin saflık derecesinin önemini de vurgulamak gerekir çünkü uygun şekilde saflaştırılmış hammaddelerin kullanılması ne ölçüde atık oluşacağını ve hangi atık arıtma ve azaltma tekniklerinin kullanılacağını etkilemektedir (yukarıdaki 1.3.6. Bölüm ve aşağıdaki 8.4.2 ve 8.4.3. Bölümlere bakın).

Bu bağlamda, inorganik cevherlerin kullanıldığı durumlarda içlerindeki safsızlıkların bir emisyon veya arıtılabilen ya da arıtılamayan atıklara ya da ürünün bir bölümüne dönüştüğünü de vurgulamak gerekir.

Bu nedenle, kullanılan hammaddelerin miktarı ve elde edilen LVIC-S ürünleri arasındaki temel ilişkileri gösterebilmek için analiz edilen her bir prosese ait temel kütle dengesini hazırlamak gerekir. Basit bir kütle dengesi bile bir prosesin malzeme verimi ve verilen özgül tüketim rakamlarının doğruluğu ve stokiyometrik rakamlara ne ölçüde yakın olduğu konusunda sonuca varmak için faydalı olacaktır çünkü çoğu durumda bir LVIC-S prosesinde daha ne kadar iyileştirme yapılabileceğini net bir şekilde gösterebilir.

Bu belgenin önceki 2-7. Bölümlerinin 4. Kısımlarında sunulan teknikler ve emisyon seviyeleri analiz edilen tesislerin tamamına uymayabilir. Bu da LVIC-S endüstrisinde çok sayıda teknolojik proses uygulanması ve bunların çoğunda farklı proses yöntemleri ve belirli tesis yerleşimlerinin kullanılmasından kaynaklanmaktadır.

Bunlar, hammaddelerin bölgede bulunabilmesi ve pazar talebi, bölgedeki endüstriyel altyapı ve beceri sahibi insan gücü kullanılabilmesi gibi diğer kısıtlara göre seçilmektedir.

Bazı durumlarda, prosese entegre teknikler ve boru sonu tekniklerine ek olarak yönetim sistemleri de analiz edilmiştir. Burada, EKÖK tesisleriyle ilgili olarak işletmecilerin tasarım, inşa, bakım, işletme ve işletmeden alma konularını sistematik olarak ele almak için kullanabileceği bir araç olan Çevre Yönetim Sistemi (ÇYS) ile ilgili temel bilgilerin yer aldığı Bölüm 8.9'a özellikle atıfta bulunmaktadır.

Bazı çevresel yönler sadece LVIC-S endüstrisiyle ilgili değildir. Bu yatay ve yerel yönler pek çok endüstriyel üretim prosesiyle ilişkilidir ve şu MET-Ref'lerde ele alınmaktadır: Genel İzleme İlkeleri (MON), Endüstriyel Soğutma Sistemleri (CV), Kimya Sektöründe Atık Su ve Atık Gaz Arıtma/Yönetim Sistemleri (CWW) ve Depolama Kaynaklı Emisyonlar (ESB).

Diğer yandan, AB-25 ülkelerindeki LVIC-S endüstrisinde, çok sayıda kirletici ve bir bütün olarak ele alındığında bu sektörde yaygın olarak görülebilecek ve çoğunlukla sektördeki bazı tesislerin mevcut performansını yansıtan uygulanabilir teknik bulunmaktadır. Bunlar ilerleyen bölümlerde ele alınmaktadır.

8.2 LVIC-S endüstrisi kaynaklı havaya salınan emisyonlar

8.2.1 LVIC-S proseslerinde yaygın olarak görülen hava kirleticileri

Emisyon sınır değerlerinin (ELV) düzeltilmesiyle ilgili ise göz önünde bulundurulması gereken başlıca hava kirletici maddelerin listeleri karşılaştırıldığında, aşağıda verilen havaya salınan dokuz kirletici LVIC-S üretiminde genel olarak kabul edilebilir:

- Kükürt dioksit ve diğer kükürt bileşikleri (ör. hidrojen sülfür)
- Azot oksitleri ve diğer azot bileşikleri (ör. amonyak)
- Karbonmonoksit
- Karbondioksit
- Uçucu organik bileşikler
- Metaller ve bileşikleri
- Toz (partikül madde)
- Klor ve bileşikleri (ör. hidrojen klorür)
- Klor ve bileşikleri (ör. hidrojen florür).

Bu kirleticiler, EKÖK Direktifinin III. Eki [11, AB Konseyi, 1996], AKEK'de tanımlanan hava kirleticileri listesinden alınmış olup LVIC-S endüstrisinde en fazla karşılaşılabilecek (12, Avrupa Çevre Ajansı, 2004] ve LVIC-S üretim proseslerinin çoğunda sıkça karşılaşılan kirleticilerdir [6, CEFIC, 2002].

Soda külü, karbon siyahı, pirojenik sentetik silika, sodyum silikat, magnezyum karbonat yakılarak magnezyum oksit, dolomit yakılarak kalsiyum klorür üretimi ve doğrudan proses yöntemiyle çinko oksit üretimi sonucunda havaya salınan CO₂ haricinde, CO₂ emisyonları çoğu durumda enerji üretimiyle bağlantılıdır (elektrik LVIC-S'lerin üretildiği sahaların bir parçasını oluşturan santralleri, brülör tesisleri) ve çoğu durumda LVIC-S endüstrisiyle doğrudan ilişkili değildir (LCP hakkındaki MET-Ref'e bakın).

8.2.2 LVIC-S endüstrisinde havaya salınan emisyonların kaynakları

Aşağıdaki Tablo 8.1'de LVIC-S endüstrisinde başlıca havaya salınan emisyon kaynakları gösterilmektedir [6, CEFIC, 2002].

Bu MET-Ref'in 2-7. Bölümlerinin 2. Kısımlarında verilen proses açıklamalarıyla birlikte okunmalıdır.

Madde	Proses	Egzoz gazı hacmi Nm ³ /t	Cl ₂	HCl	SO _x	NO _x	NH ₃	HF	Toz	Diğerleri
Alüminyum florür	Hidrojen florürden, 7. Bölüm	Küçük			R*	R*		R	R	CO
Alüminyum florür	Fluosilik asitten, 7. Bölüm	Büyük			R*	R*		R	R	CO
Kalsiyum karbür	Kirecin elektrikli fırında indirgenmesi, Bölüm 7	Orta			R*	R*			R	CO
Karbon siyahı	Bkz. Bölüm 4 Karbon siyahı	Büyük			R*	R*			R	
Kurşun oksit	Kurşunun doğrudan oksitlenmesi, 7. Bölüm	Orta							R	Kurşun
Magnezyum oksit	Hidroksit veya klorürden, 7. Bölüm	Büyük		R	R*	R*			R	
Fosfat (besleme)	Kayaç, saflaştırılmış asitten, 6. Bölüm	Orta		R		R	R ⁽²⁾	R	R	P ₂ O ₅
Sentetik amorf silika	Bkz. Bölüm 5 SA Silika	Orta	R	R		R*			R	CO, UOB
Silisyum karbür	Kum ve kömürün reaksiyonu, 7. Bölüm	Büyük /Orta			R				R	CO
Sodyum bikarbonat	Bkz. Bölüm 2 Soda külü	Orta			R*	R*	R		R	CO ₂
Sodyum karbonat	Bkz. Bölüm 2 Soda külü	Büyük			R*	R*	R		R	CO ₂ , CO
Sodyum klorat	Sodyum klorat elektrolizi, Böl. 7	Orta	R						R	H ₂
Sodyum perboratlar	Bor cevherlerinden, Bölüm 7	Büyük							R	
Sodyum perkarbonat	Kristalizasyon veya püskürtme prosesi, Bölüm 7	Orta							R	
STPP ⁽¹⁾	Reaksiyon ve kalsinasyon, Böl. 6	Büyük			R*	R*		R	R	CO ₂ , P ₂ O ₅
Sodyum silikatlar	Su camı prosesi, Bölüm 7	Büyük			R*	R*			R	CO
Zeolitler	bkz. Bölüm 7	Büyük							R	
Titanyum dioksit	Bkz. Bölüm 3 TiO ₂	Büyük		R	R*	R*			R	
Çinko oksit	İkincil veya birincil çinkodan, Böl. 7	Büyük			R*	R*			R	CO

R = olası mevcudiyet
R* = salınan kirleticinin miktarı, süreçte kullanılan yardımcı ürün kalitesine bağlıdır
Notlar: ⁽¹⁾ STPP – Sodyum tripolifosfat (Na₅P₃O₁₀); ⁽²⁾ Yem fosfatlarında, NH₃ emisyonları sadece toplam besleme fosfatları üretiminin %1'inden az mono-amonyum fosfat (MAP) üretilen prosesler için geçerlidir.

Tablo 8.1: LVIC-S endüstrisinde havaya salınan emisyonların kaynakları [6, CEFIC, 2002], [85, EIPPCB, 2004-2005]

Tablo 8.1 bu belge kapsamındaki bileşiklerin üretiminde endüstriyel ölçekte kullanılan tüm süreçleri açıklayamasa da belirli LVIC-S'lerin üretimine ilişkin ek bir fikir vermektedir. Egzoz gazı hacmi, emisyonların artırılıp artılmamasına bakılmaksızın, üretim ünitesinden çıkan ve arıtma sonrasında havaya salınan gaz emisyonlarının toplam hacmini ifade etmektedir.

Ancak, paylaşılan yardımcı servis üreticilerinden (ör. elektrik veya brülör tesislerinden çıkan baca gazı) kaynaklanan emisyonların hacmi buna dahildir. Uzman görüşüne başvurularak bir indeks formunda kalitatif bilgi sağlanmış olup sırasıyla <100, >100 ve <1000 ve >1000 Nm³/ton nihai ürün anlamına gelen 'Küçük', 'Orta' ve 'Büyük' şeklinde üç aralık belirlenmiştir.

Belli bir kirleticinin muhtemel mevcudiyeti genellikle 'R' (İngilizcede ilgili anlamı taşır) harfi ile gösterilmektedir. 'R*' = salınan kirleticinin miktarının, proseste kullanılan yardımcı ürün kalitesine bağlı olduğu anlamına gelmektedir (ör. bir yanıcı madde).

8.2.3 Havaya salınan genel kirleticilerin azaltılması

Aşağıda belli bir MET uygulanarak ulaşılabilecek genel konsantrasyon esaslı emisyonların kullanımına ilişkin sınırlamalar maddeler halinde vurgulanmaktadır:

- İlk olarak, her bir durumda ölçüm süresinin tanımlanması gerekir. Şüphesiz ki, çok kısa sürede alınan bir ölçüm, emisyon kontrol proseslerinin gerçek mevcut performansı konusunda hatalı değerler sağlayabilir, bkz. MON MET-Ref
- Benzer şekilde, yük veya verimlilik, tekniğin performansını etkileyecektir, bu nedenle ölçüm koşulları tasarım çıktılarına uygun olmalıdır. Bu da özellikle yükteki kaçınılmaz varyasyonların salınan gaz konsantrasyonlarının verimini sınırlayabildiği bazı ardıl ve kesikli prosesler için geçerlidir, 8.2.3.3. Bölümde verilen SO₂ emisyon seviyeleri örneğine bakın.
- Proses kimyası ve fiziği göz önünde bulundurulmalıdır. Sabit bir kimyasal sisteme uygulanan bir teknik, karmaşık bir sistemde kullanıldığında performansı büyük farklılık gösterebilir çünkü çapraz kimyasal etkileşimler tekniğin performansını kontrol edebilir. Benzer şekilde, emisyon kontrol tekniği belli bir kirleticinin katalitik yıkımını içeriyorsa, katalizörü zehirleyecek bir bileşenin olmadığı basit bir sistem, karmaşık bir sisteme kıyasla basit bir sistemde büyük ihtimalle daha iyi bir performans sergileyecektir
- Özellikle havadaki kirleticilerin uzaklaştırılmasında, olası çapraz ortam etkilerinin de göz önünde bulundurulması gerekir çünkü kirliliğin azaltılması veya bir diğer çevresel ortama (su kirliliği, katı atık oluşumu) gönderilmesi için ekstra enerji kullanılabilir
- Son olarak, burada maliyet ve ekonomik açıdan uygunluğun da bir ölçüde rol oynayacağını belirtmek gerekir. Yukarıda bahsedilen nedenlerden ötürü belli bir tekniğin basit bir sisteme uygulanmasının maliyeti uygunsa bu tekniğin karmaşık bir sisteme uygulanmasının da aynı sonuca götüreceği anlamına gelmez. Belli bir tekniğin karmaşık bir sisteme uygulanabilmesi için ekipmanların performanslarını gerekli seviyede tutabilmek için çok fazla sayıda emisyon kontrol ünitesine ihtiyaç olabilir ve/veya prosesin gerçekçi olmayan bir süre boyunca kapalı kalması gerekebilir.

2-7. Bölümlerde ilgili hava emisyonları aralıkları ve MET'lerle ilişkili emisyon değerleri hakkında genel ve prosese ilişkin bilgiler yer almaktadır.

CWW ve LCP MET-Ref'lerinde daha fazla bilgiye ulaşılabilir.

8.2.3.1 Klor

Normal azaltma tekniğinde alkali yıkama işlemi sonucunda hipoklorit çözeltisi oluşmakta ve satış amaçlı geri kazanımı mümkün olmadığında imha edilmektedir [6, CEFIC, 2002]. [49, CEFIC-ASASP, 2002] kaynağında da esas alındığı üzere, 10 mg Cl₂/Nm³ çıkış gazı seviyesinin altında klor emisyon seviyelerine ulaşılabileceği bildirilmiştir.

Örneğin, sentetik amorf pirojenik silika üretiminde 3 – 10 mg Cl₂/Nm³ çıkış gazı şeklinde klor emisyon seviyelerine ulaşılmaktadır (bkz. Bölüm 5.5.1). Ayrıca, sodyum klorat üretiminde, 0,05 – 1 g/t NaClO₃ klor emisyonu seviyesine ulaşılmaktadır (bkz. Bölüm 7.13.5).

8.2.3.2 Hidrojen klorür

Genel azaltma teknikleri, suyla yıkama veya alkali ile yıkama yöntemleri ya da her iki yöntemin kombinasyonundan oluşmaktadır. Suyla yıkama yapılırken oluşan hidroklorik asit çözeltisi satış veya yeniden kullanım amaçlı geri kazanılamadığında imha edilmektedir [6, CEFIC, 2002].

Aşağıda LVIC-S endüstrisinde ulaşılabilecek hidrojen klorür emisyon seviyelerine örnekler verilmiştir:

- Klorür prosesi yöntemiyle titanyum dioksit üretiminde 0,03 – 0,1 kg/t TiO_2 pigmenti (bkz. Bölüm 3.5.1)
- Sentetik amorf pirojenik silika üretiminde $<10 \text{ mg/Nm}^3$ (bkz. Bölüm 5.5.1)
- Hidroklorik asit yöntemiyle besleme fosfatları üretiminde 10 – 30 mg/Nm^3 (bkz. Bölüm 6.5.3.2)
- Asit-kireçtaşı yöntemiyle ağırlıkça %36 CaCl_2 likörü üretiminde $<0,1 \text{ kg/t } \%100 \text{ CaCl}_2$ (bkz. Bölüm 7.11.5).

8.2.3.3 Kükürt dioksit

Kükürt dioksit genellikle LVIC-S proseslerinde yakıtın yanması sonucunda oluşur (hemen hemen hiç kükürt bileşeni içermeyen doğal gaz hariç). Mümkün olan durumlarda, koruyucu önlemler yani, kükürt içeriği düşük olan yakıtların kullanılması tercih edilir (belirli sıvı yakıtların kükürt içeriğinin azaltılmasına ilişkin 1999/32/EC Sayılı Direktif uyarınca: ağır akaryakıt $<1 \text{ \%S}$, gaz yağı $<0,1 \text{ \%S}$). Gerekğinde, kükürt dioksit alkali ile yıkama [6, CEFIC, 2002] veya sülfürik aside katalitik dönüştürme [85, EIPPCB, 2004-2005] yöntemleriyle azaltılabilir.

LVIC-S endüstrisindeki SO_2 emisyonu değer aralıklarının çok geniş olan dağılımlarını daha iyi göstermek için aşağıda bazı örnekler verilmiştir:

- Klorür prosesi yöntemiyle titanyum dioksit üretiminde 1,3 – 1,7 kg/t TiO_2 pigmenti (bkz. Bölüm 3.5.1)
- Sülfat prosesi yöntemiyle titanyum dioksit üretiminde 1 – 6 kg/t TiO_2 pigmenti (bkz. Bölüm 3.5.2)
- Yıllık ortalama olarak, 10 – 50 kg/üretile bir ton kauçuk sınıfı karbon siyahı. Bu seviyelere, ikincil hammaddenin doğal gaz olduğu varsayılarak ulaşılabılır (bkz. Bölüm 4.5)
- $<32 \text{ kg/üretile bir ton demir oksit pigmenti}$ (1200 mg/Nm^3 'ye eşdeğer) (bkz. Bölüm 7.5.6.5)
- MgCl_2 içeren tuzlu su ve dolomitten başlayarak dead-burned magnezya üretiminde uygulanan kuru proses aşaması için $<0,6 \text{ kg/t}$ (bkz. Bölüm 7.7.5)
- Hem sürekli hem de kesikli fırınlarda, eritme yöntemiyle sodyum silikat üretiminde 100 – 200 mg/Nm^3 ($\frac{1}{2}$ yarım saatlik ortalama değerler) (bkz. Bölüm 7.8.5)
- Freiland fırın düzeniyle $\%100$ 'lük silisyum karbür üretimi için 6,4 – 11 kg/t (bkz. Bölüm 7.9.5)
- Sahaya SO_2 gönderilerek sodyum sülfid üretiminde $<20 \text{ mg/Nm}^3$ seviyelerine ulaşılmaktadır (sıvı SO_2 depolanmasından kaynaklı havaya salınan SO_2 emisyonları) (bkz. Bölüm 7.16.5)
- Sodyum sülfid ve ilgili ürünlerin ana üretim prosesi aşamasında seviyeler şu şekildedir Düşük yükte/neredeyse saf gazın işlendiği sülfid reaktörlerinden havaya salınan SO_2 emisyonları için $<20 \text{ mg/Nm}^3$ ve yüksek yükte/inert taşıyıcı gazın işlendiği sülfid reaktörlerinde havaya salınan SO_2 emisyonları için $<150 \text{ mg/Nm}^3$ (bkz. Bölüm 7.16.5)
- Doğrudan prosesle üretilen çinko oksit için $<0,6 \text{ kg/t}$ (bkz. Bölüm 7.17.5)
- Dolaylı prosesle çinko oksit üretiminde (bkz. Bölüm 7.17.5):
 - Dolaylı elektrotermal yöntemle $<0,15 \text{ kg/t}$
 - Dolaylı muflalı retort yöntemiyle $<0,2 \text{ kg/t}$
 - Dolaylı rektifikasyon yöntemiyle $<0,1 \text{ kg/t}$
 - Dolaylı retort yöntemiyle $<0,2 \text{ kg/t}$
 - Dolaylı döner fırın yöntemiyle $<0,2 \text{ kg/t}$
- Islak kimyasal prosesle üretilen çinko oksit için $<0,2 \text{ kg/t}$ (bkz. Bölüm 7.17.5).

8.2.3.4 Azot oksitleri

Azot oksitleri, genellikle LVIC-S prosesinde yakıtın yanması sonucunda oluşmaktadır (bkz. LCP MET-Ref). Bazı durumlarda, üretimlerini en aza indirecek kontrol önlemleri uygulanmakta ve daha başka azaltıcı önlem uygulanmamaktadır [6, CEFIC, 2002]. NO_x emisyonları hem birincil hem de ikincil boru sonu teknikleri önlemleriyle azaltılabilmektedir (daha iyi görmek için bkz. Bölüm 4.4.1 (birincil önlemler) ve 4.4.4 ve 4.4.5 (ikincil önlemler, sırasıyla SNCR ve SCR).

LVIC-S endüstrisindeki NO₂ emisyonu değer aralıklarının karmaşıklığını daha iyi göstermek için aşağıda bazı örnekler verilmiştir:

- Karbon siyahı endüstrisinde 0,6 – 1 g/Nm³ (saatlik ortalama) (bkz. Bölüm 4.5)
- Demir oksit dehidrasyon fırında, <2,6 kg/üretilen bir ton demir oksit pigmenti (150 mg/Nm³'e eşdeğer) seviyelerine ulaşılmaktadır (bkz. Bölüm 7.5.6.5)
- MgCl₂ içeren tuzlu su ve dolomitten başlayarak dead-burned magnezya üretiminde uygulanan kuru proses aşaması için <2,1– 4,4 kg/t (bkz. Bölüm 7.7.5)
- Sodyum silikat endüstrisinde 400 – 640 mg/Nm³ çıkış gazı (tank fırını, kullanılan sıvı yakıt için alt aralık ve gaz yakıt için üst aralık) (½ saatlik ortalama değerler) (bkz. Bölüm 7.8.5)
- Doğrudan prosesle üretilen bir ton çinko oksit başına <0,75 kg (bkz. Bölüm 7.17.5)
- Dolaylı prosesle çinko oksit üretiminde (bkz. Bölüm 7.17.5):
 - Dolaylı elektrotermal yöntemle <0,125 kg/t
 - Dolaylı muflalı retort yöntemiyle <0,3 kg/t
 - Dolaylı rektifikasyon yöntemiyle <0,8 kg/t
 - Dolaylı retort yöntemiyle <0,5 kg/t
 - Dolaylı döner fırın yöntemiyle <0,3 kg/t.

8.2.3.5 Amonyak

NH₃ emisyonları genellikle ıslak yıkama (ör. su, tuzlu su ve asidik su) yöntemiyle azaltılır ve oluşan çözelti arıtılarak ya da mümkünse geri kazanılarak yeniden kullanılır veya satılır [6, CEFIC, 2002].

Çapraz ortam etkilerinin özellikle göz önünde bulundurulması gereken durumlarda (gaz fazındaki amonyağın uzaklaştırılması sonucunda sıvı fazında emisyon olabilir) amonyak içeren atık suyun arıtılması normal bir durumdur. Uygun arıtma yöntemleri genellikle üretim veya prosese özeldir ve uygulanabilirlikleri özel olarak değerlendirilmelidir [85, EIPPCB, 2004-2005].

Arıtılacak olan gazın özellikleri, arıtmanın uygulandığı prosesler ve NH₃ geri kazanımını sağlayan diğer tekniklere bağlı olarak farklı nihai konsantrasyon aralıkları gözlemlenebilir. Örneğin, sodyum sülfite ve ilgili ürünlerin ana üretim prosesi aşamasında, amonyak kullanma ve işleme bölümlerinde ıslak yıkama yöntemiyle 5 mg NH₃/Nm³ emisyon seviyelerine ulaşılmaktadır (bkz. Bölüm 7.16.5).

8.2.3.6 UOB

Doğal maddeler yüksek sıcaklıklara maruz bırakıldığında bazı proseslerde UOB emisyonları oluşabilir. Pek çok azaltıcı teknik (ör. termal/katalitik oksitleme ve absorpsiyon, adsorpsiyon) kullanılabilir [6, CEFIC, 2002].

UOB emisyonları için CWW MET-Refte belirtilen ulaşılabilir performans (uzaklaştırılan kirlenici %'si) uygulanan tekniğe bağlı değişiklik göstermektedir: Islak yıkama için %50 – 99, adsorpsiyon için %80 – 95, biyolojik arıtma için %75 – 99, katalitik oksitleme için %90 – 99, termal oksitleme için %95 – 99 ve membranlı ayırma için maksimum %99,9.

8.2.3.7 Toz

Tüm LVIC-S proseslerinde toz emisyonları oluşmaktadır. Projenin kendisinden, örneğin, bir ürün kurutucusu veya reaktöründen çıkan hava gibi ya da bir maddenin işlenmesinden veya öğütme ya da toz haline getirme gibi ürün bitirme işlemlerinden kaynaklanır; havalı konveyörlerde kullanılmış olan hava bunun tipik bir örneğidir. Kanallı akışları arıtmak için pek çok teknik (ör. siklonlar, torba filtreler ve yıkayıcılar) kullanılabilir [6, CEFIC, 2002], ancak uygun olan arıtma tekniği akışın türüne, arıtılacak havanın debisine, toz tipine (ör. ince ve kimyasal yapı), sıcaklığa, neme ve pH koşullarına bağlı olarak değişiklik gösterecektir. Bu bölümde, 'kuru' kanallı hava akımları ele alınmakta olup sıcaklığın bir fonksiyonu olarak nem oranı çiylenme noktasının altındadır.

Toz azaltımında aşağıdaki önemli kısıtlamalar ve çapraz ortam etkileri göz önünde bulundurulmalıdır [85, EIPPCB, 2004-2005]:

- Toz emisyonları ve azaltma yöntemlerinin uygulanabilirliği, prosese ve istenen bitmiş ürünün kalite ve özelliklerine (ör. partikül büyüklüğü için öğütme, ambalaj ve kurutma için işleme) bağlıdır
- Hava akımlarından ayrılan toz suya (ör. yıkayıcı suyu) veya atık olarak (kullanılmış filtre malzemesi) aktarılabilir. Toz içinde esas olarak inorganik kimyasallar bulunuyor ve bunlar proseste geri dönüştürme amaçlı geri kazanılamıyorsa bu kimyasalların havadan suya ya da katı atık olarak aktarılmasına (ekonomik maliyet, çapraz ortam etkileri) değip değmeyeceği değerlendirilmelidir
- Tüm toz azaltma sistemlerinin çapraz ortam etkilerine ek olarak enerji tüketimi, hammadde tüketimi (yeni filtre malzemesi, tesis), atık üretimi (ör. kullanılmış filtreler) ve bunların yanı sıra ekonomik maliyetleri vardır ve daha düşük emisyon seviyeleri istendiğinde bu kalemlerin tamamı katlanarak artacaktır
- Yüksek sıcaklık, yüksek hava akış hızları, nem ve belirli fizikokimyasal toz özellikleri (ör. mikron altı partiküller) gibi belirli proses hava akımı özellikleri söz konusu olduğunda çapraz ortam etkileri ve ekonomik maliyetler daha da yükselecektir
- Bir LVIC-S prosesinde tozun özelliklerin (fizikokimyasal özellikler) bir fonksiyonu olarak toz azaltma işleminin çapraz ortam etkileri, enerji tüketimi ve ekonomik açıdan uygulanabilirliği, toz emisyon seviyelerinin azaltılmasının sağlayacağı çevresel faydalar ve çevre ile insanlar üzerindeki yerel etkisi karşılaştırılmalıdır
- Tek bir kaynaktan gelen toz emisyon değerleri, LVIC-S ailesini en iyi temsil eden emisyon aralıklarını tanımlamak için uygun 'evrensel' rakamlar olarak kabul edilemez.

Bir örnek olması için LVIC-S endüstrisinde karşılaşılan çeşitli toz emisyon konsantrasyon aralıkları aşağıda gösterilmiştir:

- Soda külü üretiminde $<5 - 50 \text{ mg/Nm}^3$ (bkz. Bölüm 2.5)
- Klorür prosesi yöntemiyle titanyum dioksit üretiminde $0,1 - 0,2 \text{ kg/t TiO}_2$ pigmenti (bkz. Bölüm 3.5.1)
- Sülfat prosesi yöntemiyle titanyum dioksit üretiminde $0,004 - 0,45 \text{ kg/t TiO}_2$ pigmenti veya $<5 - 20 \text{ mg/Nm}^3$ (bkz. Bölüm 3.5.2)
- Karbon siyahı üretiminde $10 - 30 \text{ mg/Nm}^3$ (%10 O₂'de) (yarım saatlik ortalama değer). Bu aralık sadece tek bacalı karbon siyahı tesisleri için geçerlidir [85, EIPPCB, 2004- 2005] (bkz. Bölüm 4.5)
- Sentetik amorf pirojenik silika üretiminde $<20 - 50 \text{ mg/Nm}^3$ (bkz. Bölüm 5.5.1)
- Sentetik amorf çökmüş silika üretiminde $<10 - 20 \text{ mg/Nm}^3$. Belirli ürün kalitelerinde maksimum 40 mg/m^3 'ye kadar değerler beklenir (bkz. Bölüm 5.5.2)
- İnorganik fosfatların üretiminde:
 - Yeşil fosforik asit esaslı deterjan kalitesinde STPP üretimi (bkz. Bölüm 6.5.1), saflaştırılmış ıslak fosforik asit esaslı gıda ve deterjan kalitesinde STPP (bkz. Bölüm 6.5.2) ve fosforik asit yöntemiyle besleme fosfatı DCP üretimi (bkz. Bölüm 6.5.3.1) için $<20 \text{ mg/Nm}^3$ (kuru hava akımları)

- Hidroklorik asit yöntemiyle besleme fosfatı DSP üretiminde 10 – 50 mg/Nm³ (kuru hava akımları) (bkz. Bölüm 6.5.3.2)
- Kuru fluorspar prosesiyle alüminyum florür üretiminde 0,05 kg/t AlF₃ ve Islak fluosilisik asit prosesiyle alüminyum florür üretiminde 0,1 kg/t AlF₃ (bkz. Bölüm 7.1.5)
- Kalsiyum karbür üretiminde <1 – 5 mg/Nm³ (bkz. Bölüm 7.2.5)
- 0,004 – 0,08 kg/üretilen bir ton kurutulmuş demir sülfat heptahidrat ve monohidrat (bkz. Bölüm 7.5.3.5)
- 0,03 – 0,5 kg/üretilen bir ton katı demir sülfat (bkz. Bölüm 7.5.4.5)
- 1,3 kg/üretilen bir ton demir oksit pigmenti (bkz. Bölüm 7.5.6.5)
- Kurşun oksit üretiminde <0,1 – 0,2 mg/Nm³ (bkz. Bölüm 7.6.5)
- MgCl₂ içeren tuzlu su ve dolomitten başlayarak dead-burned magnezya üretiminde uygulanan kuru proses aşaması için <0,3 kg/t (<35 mg/Nm³'e eşdeğer) (bkz. Bölüm 7.7.5)
- Eritme yöntemiyle sodyum silikat üretiminde, sürekli tank fırını kullanıldığında 10- 20 mg/Nm³ (½ saatlik ortalama değerler), döner ocaklı fırın kullanıldığında 30- 60 mg/Nm³ (½ saatlik ortalama değerler) konsantrasyonlarına ulaşılmaktadır (bkz. Bölüm 7.8.5)
- Geleneksel fırın düzeni kullanılarak silisyum karbür üretiminde 13 kg/t %100 SiC (bkz. Bölüm 7.9.5)
- Her ikisi de kuru proses aşamasında üretilen, <0,8 kg/ üretilen bir ton zeolit ve <1,5 kg/ üretilen bir ton özel zeolit (bkz. Bölüm 7.10.5)
- Sodyum perborat tetrahidrat ve sodyum perborat monohidrat üretiminde <5 – 20 mg/Nm³ (bkz. Bölüm 7.14.5)
- Sodyum perkarbonat üretiminde <5 – 20 mg/Nm³ (bkz. Bölüm 7.15.5)
- Sodyum sülfat ve ilgili ürünlerin ana üretim prosesi aşaması için <20 mg/Nm³ (bkz. Bölüm 7.16.5)
- Doğrudan prosesle üretilen bir ton çinko oksit başına <0,05 kg (bkz. Bölüm 7.17.5)
- Dolaylı prosesle çinko oksit üretiminde (bkz. Bölüm 7.17.5):
 - Dolaylı elektrotermal yöntemle <0,7 kg/t
 - Dolaylı muflalı retort yöntemiyle <0,25 kg/t
 - Dolaylı rektifikasyon yöntemiyle <0,25 kg/t
 - Dolaylı retort yöntemiyle <0,05 kg/t
 - Dolaylı döner fırın yöntemiyle <0,17 kg/t
- Islak kimyasal prosesle üretilen çinko oksit için <0,7 kg/t (bkz. Bölüm 7.17.5).

8.2.3.8 Karbonmonoksit

Karbonmonoksit emisyonları yakıtların yanması sonucunda oluşur, emisyon seviyesi ise hem yanmanın gerçekleştiği prosese hem de yakıtın kalitesine bağlıdır. Proses şartları izin veriyorsa karbonmonoksit emisyonlarını azaltmanın en kullanışlı şekli gelişmiş bir kontrol sistemiyle yanma koşullarının kontrol altına alınmasıdır [6, CEFIC, 2002].

MgCl₂ içeren tuzlu su ve dolomitten başlayarak dead-burned magnezya üretiminde uygulanan kuru proses aşaması bölümleri için 3,5 – 14,5 kg/t CO emisyonlarına ulaşılmaktadır (bkz. Bölüm 7.7.5).

8.2.3.9 Karbondioksit

LVIC-S endüstrisi sektöründe, CO₂ emisyonları ağırlıklı olarak üretim proseslerinde ihtiyaç duyulan farklı şekillerde enerji sağlamak amacıyla kullanılan yakıtların yanması sonucunda oluşmaktadır. Bu nedenle, LVIC-S endüstrisinde hem enerji arzı hem de enerji talebi tarafında enerji verimini artırmak bu endüstrideki havaya salınan CO₂ emisyonlarının azaltılmasında birincil öneme sahiptir. Karbondioksit emisyonları, AB kimyasal endüstri sektöründe sürdürülebilir gelişmenin temel göstergelerinden biridir, bkz. Bölüm 1.1.1.8.

LVIC-S endüstrisinin proses tarafında, karbondioksit emisyonlarıyla analiz edilen pek çok proste karşılaşılmaktadır ancak söz konusu olan CO₂ hacimleri nedeniyle soda külü üretiminde proses CO₂ gazı üretmek için kireçtaşı ve kok kullanılan soda külü tesislerinde en fazla karakteristiktir, bkz. Bölüm 2.4.3. Soda külü prosesinden kaynaklanan CO₂ emisyonları, üretilen her bir ton soda külü başına 0,2 – 0,4 ton %100 CO₂ aralığındadır.

Atmosfere doğru gerçekleşen CO₂ kayıplarını en aza indirmek amacıyla kireçtaşı yanma koşullarının kontrol altına alınması, proses optimizasyonu ve kalsinasyon bölümünden çıkan CO₂ gazının proste yeniden kullanılması yöntemleri dışında soda külü endüstriyel kompleksindeki CO₂ emisyonlarını azaltmak için uygulanabilecek başka bir yöntem de soda külü tesisini bariz bir karbondioksit tüketicisi olan bir sodyum bikarbonat tesisiyle entegre hale getirmek olabilir [33, CEFIC-ESAPA, 2004], [53, EIPPCB, 2004], [39, S. Leszczynski ve ark., 1978].

Çinko oksit üretimi için ulaşılan CO₂ emisyonu değerleri de bildirilmiş olup (bkz. Bölüm 7.17.5), şu şekildedir:

- Doğrudan prosesle üretilen bir ton çinko oksit başına <875 kg
- Dolaylı prosesle çinko oksit üretiminde:
 - Dolaylı elektrotermal yöntemle <130 kg/t
 - Dolaylı muflalı retort yöntemiyle <450 kg/t
 - Dolaylı rektifikasyon yöntemiyle <950 kg/t
 - Dolaylı retort yöntemiyle <420 kg/t
 - Dolaylı döner fırın yöntemiyle <330 kg/t.

Bu belge kapsamındaki CO₂ emisyonlarının çoğunun ulusal ve AB karbondioksit emisyonu ticareti programı kapsamında olduğunu da belirtmek gerekir; bkz. EKÖK Direktifi, Madde 9.

8.2.4 Havaya salınan emisyonları azaltıcı veya önleyici önlemler

Elektrik santralleri ve LVIC-S üretim santrallerinde enerji üretimi sonucunda havada ciddi kirlenme meydana gelmektedir. Elektrik santrallerinden kaynaklanan emisyonlar genellikle SO₂, NO_x, toz ve seragazı CO₂ içermekte olup bunların tamamı Büyük Yakma Tesisleri hakkındaki MET-Ref'te ayrıntılı olarak ele alınmaktadır.

Üretim tesislerinin kendisinden kaynaklanan hava kirleticilerinin yayıldığı yerler şu şekildedir:

- Salınması gereken proses çıkış gazı akımları. Kullanılan prosese bağlı olarak yanma gazları (ör. CO, CO₂, SO_x, NO_x), görünür su buharı bulutları, CO₂ gibi reaksiyon gazları, azaltıcı sistemlerle tamamen uzaklaştırılamayan artık gazlar (ör. asit gazları, amonyak), dumanlar ve toz partikülleri içerebilir
- Katı malzeme taşıma sistemleri (ör. pnömatik konveyörlerden çıkan hava)
- Kap ve boruların havasının boşaltılması (ör. dolum işlemi sırasında kapların havasının yer değiştirmesi)
- Atmosfere kazara gerçekleşen emisyonlar (ör. emniyet valflerinden basınç boşalması)
- Difüz kaynakları (ör. flanşlar, valfler, vb.).

Bu emisyonlar normal işlemler, proste aksaklıklar, yol verme ve kapatma işlemlerinden de kaynaklanabilir.

LVIC-S bileşiklerinin üretildiği pek çok proste aşındırıcı ve/veya toksik maddeler kullanıldığından, kaplar ve borulardaki gazların kazara ve kaçak emisyonlarına özellikle dikkat edilmesi gerekmektedir. En ufak bir kaçağa bile tolerasyon gösterilmemelidir. Bu bileşiklerin güçlü kokuları, görünür toz emisyonları veya agresif karakterleri onların kolaylıkla tespit edilmesini sağlar.

Güvenlik şartları, maddelerin özellikleri ve konsantrasyonu, yasal şartlar ve malzeme kayıplarının maliyetleri göz önünde bulundurularak tehlikeli maddelerin emisyonlarını azaltıcı önlemler alınmalıdır. Aşağıda belirtilen hususlar özellikle ilgili olabilir:

- İlgili kaynakların kayıt altına alınması, derecelendirilmesi ve kalıcı emisyon kontrolü sağlanması
- Atık su akışlarının azaltılması
- Biri boşalırken diğeri doluyorsa uyumlu maddeler içeren farklı kaplar arasında bir gaz fazı bağlantısı sağlanması
- Kapalı bir örnekleme sistemi kullanılması
- Geçirmezlik sağlamak için mümkün olabildiğince uygulanabilen kör tapa kullanımı (ör. sadece bakım amaçlı kullanılan tahliye vanalarında)
- Uygun ve uygulanabilir durumlarda, proses önlemleriyle (ör. tesisin atmosfer basıncının biraz altında çalıştırılması) difüz emisyonların azaltılması, kaynaklı bağlantıların kullanıldığı koruyucu önlemler (ör. flanşlar yerine kaynaklı bağlantı parçalarının kullanılması, contasız pompaların ve körüklü valflerin kullanılması) ve en aza indirici önlemler (ör. etkili conta ve flanşlar gibi yüksek performanslı sızdırmazlık sistemleri, yüksek dayanıklılığa sahip dolgulu valf ve pompalar); ayrıca LVOC hakkındaki MET-Ref'e de bakın (bir tesiste baca kaynaklı emisyonların ne kadar azaltılırsa difüz emisyonların o derece önemli hale geldiği gösterilmektedir)
- Periyodik kaçak tespit programlarının olması ve sonuca odaklı bakım yapılması (ör. valflerin izlenmesi)
- Çıkış gazlarının uygun arıtma ünitelerine deşarj edilmesi (ör. atık gaz için katalitik veya termal oksitleyici veya atık gaz yıkayıcı)
- Özel toz giderme sistemlerinin kullanılması.

Olası çapraz ortam etkileri göz önünde bulundurularak çevreyi koruyucu önlemlerin etkisi ve etkinliği düşünülmeli ve değerlendirilmelidir.

Kimya Sektöründe Ortak Atık Su ve Atık gaz Arıtma/Yönetim Sistemleri (CWW) ile ilgili MET-Ref'te atık su ve çıkış gazı temizliğinde kullanılan genel teknikler anlatılırken, bu belgenin 2 ila 7. Bölümlerinde uygun yerlerde özel teknikler anlatılmıştır.

8.2.4.1 Havaya salınan emisyonları azaltmada kullanılan teknikler

Uzaklaştırılacak inorganik kimyasal bileşen (kuru madde, ıslak madde, inorganik partiküller, inorganik gaz veya buhar bileşenleri ve koku) ve atık gaz debisiyle ilişkili havaya salınan emisyonların azaltılmasına yönelik teknikler Kimya Sektöründe Atık Su ve Atık Gaz Arıtma/Yönetim Sistemleri (CWW) hakkındaki MET-Ref'te listelenmektedir.

Uzaklaştırılacak inorganik bileşenle ilişkili olarak havaya salınan emisyonların azaltılmasına yönelik tekniklerin sadeleştirilmiş bir listesi aşağıdaki Tablo 8.2'de verilmiştir. Ayrıca CWW MET-Ref'e de bakın.

Teknik	Kuru madde	Islak madde	İnorganik partikül bileşenler	Gaz ve buhar formundaki inorganik bileşenler	Koku
Tozun ayrılması					
Separatör	x	x	x		
Siklon	x	x	x		
Kendi kendine indüklenen sprey yıkayıcı	x	x	x		
Toz yıkayıcı	x	x	x		
Elektrostatik ayırıcı	x	x	x	(x)	
Toz filtrasyonu					
Torba filtre	x		x		
Kompakt filtre	x		x		
İyileştirilmiş kompakt filtre	x		x		
Seramik filtre	x		x		
HEAF filtre		x			
Sis filtresi		x			
Yoğuşma					
Kondenser				(x)	x
Adsorpsiyon					
Aktif karbon				x	x
Rejeneratif adsorpsiyon					x
Zeolit filtre	(x)	(x)	(x)		x
Absorpsiyon					
Yıkayıcı	(x)	(x)	(x)	x	x
Yıkayıcı (alkali)	(x)	(x)	(x)	x	
Yıkayıcı (alkali-oksitleme)	(x)	(x)	(x)		x
Yıkayıcı (asit)	(x)	(x)	(x)	x	
Biyolojik					
Biyofiltrasyon					x
Biyolojik Yıkama				x	x
Biyolojik Yıkayıcı				x	x
Oksitleme					
Aktif oksijen enjeksiyonu					x
Termal yakma fırını					x
Katalitik yakma fırını					x
Rekuperatif yakma fırını					x
Rejeneratif yakma fırını					x
Muhtelif					
Kuru kireç enjeksiyonu				x	
Yarı kuru kireç enjeksiyonu				x	
SNCR				x	
SCR				x	
NO _x yıkayıcı				x	
Membranlı filtrasyon					
x – birincil uygulama; (x) – ikincil uygulama Not: bu teknikler LVIC-S proseslerinin hepsinde uygulanamayabilir					

Tablo 8.2: Havaya salınan inorganik kimyasal bileşen emisyonlarının azaltılmasına yönelik teknikler [13, EIPPCB, 2000]

Dolayısıyla, aşağıdaki Tablo 8.3.'te atık gaz debisiyle ilişkili havaya salınan emisyonların azaltılmasına yönelik teknikler sıralanmıştır. Ayrıca CWW MET-Ref'e de bakın.

Teknik	100 (m³/sa)	1000 (m³/sa)	10000 (m³/sa)	100000 (m³/sa)
Tozun ayrılması				
Separatör	x	x	xx	xx
Siklon	x	xx	xx	x
Kendi kendine indüklenen spreycıkayıcı		x	x	
Toz yıkayıcı		x	xx	x
Elektrostatik ayırıcı 1-aşamalı			x	x
Elektrostatik ayırıcı 2-aşamalı	xx	xx	x	
Toz filtrasyonu				
Torba filtre	x	x	xx	xx
Kompakt filtre		xx	x	x
İyileştirilmiş kompakt filtre		xx	x	x
Seramik filtre		xx	x	x
HEAF filtre	x	xx	xx	
Sis filtresi		x	xx	x
Yoğuşma				
Kondenser	x	x	xx	x
Adsorpsiyon				
Aktif karbon	x	xx	xx	x
Rejeneratif adsorpsiyon	x	xx	xx	x
Zeolit filtre	x	x	x	x
Absorpsiyon				
Yıkayıcı	x	x	xx	xx
Yıkayıcı (alkali)	x	x	xx	xx
Yıkayıcı (alkali-okstitleme)	x	x	xx	x
Yıkayıcı (asit)	x	x	xx	xx
Biyolojik				
Biyofiltrasyon	x	xx	x	x
Biyolojik Yıkama	x	x	xx	x
Biyolojik Yıkayıcı	x	x	xx	xx
Okstitleme				
Aktif oksijen enjeksiyonu		x	xx	x
Termal yakma fırını		x	x	
Katalitik yakma fırını		x	x	
Rekuperatif yakma fırını		x	x	
Rejeneratif yakma fırını		x	x	
Muhtelif				
Kuru kireç enjeksiyonu			x	
Yarı kuru kireç enjeksiyonu			x	x
SNCR	x	x	x	x
SCR		x	xx	xx
NO _x yıkayıcı		x	xx	xx
Membranlı filtrasyon	x	x		
x uygulama; xx en yaygın uygulama Not: bu teknikler LVIC-S proseslerinin hepsinde uygulanamayabilir				

Tablo 8.3: Atık gaz debisiyle ilişkili havaya salınan emisyonların azaltılmasına yönelik teknikler [13, EIPPCB, 2000]

8.3 LVIC-S endüstrisi kaynaklı suya salınan emisyonlar

8.3.1 LVIC-S proseslerinde yaygın olarak görülen su kirleticileri

Emisyon sınır değerlerinin (ELV) düzeltilmesiyle ilgili ise göz önünde bulundurulması gereken başlıca su kirletici maddelerin listeleri karşılaştırıldığında, aşağıda verilen suya salınan sekiz kirletici LVIC-S endüstrisinde genel olarak kabul edilebilir:

- Klorürler
- Sülfatlar
- Fosfatlar
- Amonyak
- Florürler
- Metaller ve ağır metaller (Zn, Cr, Pb ve bunların bileşikleri dahil)
- İnorganik maddeler
- Askıdaki maddeler.

Bu kirleticiler, EKÖK Direktifinin III. Eki [11, AB Konseyi, 1996], AKEK'de tanımlanan su kirleticileri listesinden alınmış olup LVIC-S endüstrisinde en fazla karşılaşılabilecek (12, Avrupa Çevre Ajansı, 2004] ve LVIC-S üretim proseslerinin çoğunda sıkça karşılaşılan kirleticilerdir [6, CEFIC, 2002].

LVIC-S proseslerinde yaygın olarak görülen ve yukarıda bahsedilen su kirleticileri dışında, LVIC-S endüstrisinde bazı durumlarda (ancak daha az derecede) oksijen dengesi üzerinde istenmeyen bir etki gösterebilecek veya toksik olabilecek başka türden su kirletici maddeler ve bunlara ek olarak siyanürler ve arsenik ve bunların bileşikleri de bulunabilmektedir.

8.3.2 LVIC-S endüstrisinde suya salınan emisyonların kaynakları

Aşağıdaki Tablo 8.4'te LVIC-S endüstrisinde suya salınan emisyon kaynakları gösterilmektedir.

Bu belgenin 2-7. Bölümlerinin 2. Kısımlarında verilen proses açıklamalarıyla birlikte okunmalıdır [6, CEFIC, 2002].

Tablo 8.4 bu belge kapsamındaki bileşiklerin üretiminde endüstriyel ölçekte kullanılan tüm süreçleri açıklayamasa da bahsi geçen LVIC-S'lerin üretimine ilişkin ek bir fikir vermektedir.

Atık su hacmi, üretim ünitesinden ayrılıp arıtma sonrasında salınan sulu emisyonların toplam hacmini ifade etmektedir. Ancak, soğutma suyu devre tahliyesi, yağmursuyu ve paylaşılan yardımcı servis üreticilerinden kaynaklanan emisyonlar buna dahil değildir.

Durumların çeşitliliği nedeniyle, genellikle atık su hacmi için kaba rakamlar bile verilememektedir. Uzman görüşüne başvurularak bir indeks formunda kalitatif bilgi sağlanmış olup sırasıyla <0,3, >0,3 ve <3 ve >3 Nm³/ton nihai ürün anlamına gelen 'Küçük', 'Orta' ve 'Büyük' şeklinde üç aralık belirlenmiştir.

Belli bir kirleticinin muhtemel mevcudiyeti 'R' (İngilizce'de ilgili anlamı

taşıır) harfi ile gösterilmektedir. Tablo 8.4'te LVIC-S endüstrisinden suya

salınan olası emisyonlar gösterilmektedir.

Madde	Proses	Atık su hacmi m ³ /t	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	F ⁻	Ask. Mad.	Diğer
Alüminyum florür	Hidrojen florürden, 7. Bölüm	Küçük				R	R	
Alüminyum florür	Fluosilik asitten, 7. Bölüm	Büyük				R	R	
Karbon siyahı	Bkz. Bölüm 4 karbon siyahı	Küçük						
Kurşun oksitleri	Doğrudan kurşun oksitlenmesi, 7. Bölüm	Küçük						
Magnezyum oksit	Hidroksit veya klorürden, 7. Bölüm	Küçük	R				R	
Fosfat (Yem)	Kayaç, saflaştırılmış asitten, 7. Bölüm	Orta/Büyük	R		R	R	R	P ₂ O ₅
Silika (amorf sentetik)	SA Silika hakkındaki 5. Bölüm	Büyük		R			R	
Silikon karbür	Kum ve kömürün reaksiyonu, 7. Bölüm	Küçük					R	
Sodyum bikarbonat	Bölüm 2 Soda külü	Orta	R					Na ⁺ , CO ₃ ⁼
Sodyum karbonat	Bölüm 2 Soda külü	Büyük	R	R	R		R	Ca ⁺⁺ , Na ⁺ A. metallar
Sodyum klorat	Sodyum klorür elektrolizi, Bölüm 7	Küçük	R					ClO ⁻ , ClO ₃ ⁻ , Cr ₆ ⁺
Sodyum perboratlar	Bor cevherlerinden, Bölüm 7	Orta/Büyük					R	Bor, H ₂ O ₂
Sodyum perkarbonat	Kristalizasyon veya püskürtme prosesi, 7. Bölüm	Orta/Büyük						H ₂ O ₂ , Na ⁺
STPP	Reaksiyon ve kalsinasyonlar, Böl. 6	Küçük				R	R	P ₂ O ₅
Sodyum silikatlar	Su camı prosesi, Bölüm 7	Küçük					R	
Zeolitler	bkz. Bölüm 7	Büyük					R	
Titanyum dioksit	Bkz. Bölüm 3 TiO ₂	Büyük	R	R			R	Fe, A. metallar
Çinko oksit	İkincil veya birincil çinkodan, Böl. 7	Küçük					R	

(¹) STPP – Sodyum tripolifosfat (Na₃P₃O₁₀);

Tablo 8.4: LVIC-S endüstrisinde suya salınan emisyonların kaynakları [6, CEFIC, 2002], [85, EIPPCB, 2004-2005]

8.3.3 Suya salınan genel kirleticilerin azaltılması

Bu belgedeki 2-7. Bölümlerde (ayrıca CWW MET-Ref'e de bakın) başka türlü belirtilmediği müddetçe, suya salınan kirleticilerin azaltılmasına ilişkin aşağıda belirtilen yaygın tekniklerin LVIC-S endüstrisi için uygun olduğu düşünülmektedir [6, CEFIC, 2002], [69, Çevre Ajansı, 1999], [70, Çevre Ajansı, 1999], [13, EIPPCB, 2000], [100, Çevre Ajansı, 2004].

Bu bağlamda, aşağıda belli bir MET uygulanarak ulaşılabilecek genel konsantrasyon esaslı emisyonların kullanımına ilişkin sınırlamalar maddeler halinde vurgulamak gerekir. Yukarıdaki Bölüm 8.2.3'te başlıca sınırlamalar sıralanmış olup bunların çoğu suya salınan genel kirleticilerin azaltılması için de geçerli olduğu için burada tekrarlamaya gerek görülmemiştir. Ancak, havaya salınan emisyonları azaltmak için tasarlanan azaltma tekniklerinin sulu atık suyun hacmi, konsantrasyonu ve fiziko-kimyasal özellikleri üzerinde belirli etkileri olabileceğini de eklemek gerekir.

8.3.3.1 Klorürler

Atık su akımındaki inorganik klorürler genellikle azaltılmadan çevreye salınmaktadır [6, CEFIC, 2002]. Ancak, bu alıcı ortam ve salınan bileşiğe fazlasıyla bağlıdır [85, EIPPCB, 2004-2005].

8.3.3.2 Sülfatlar

Sülfatların sulu ortama salınması yerel hususlar sebebiyle mümkün değildir, sülfatların bir bölümü kireçle çöktürme gibi yöntemlerle uzaklaştırılabilir (veya kireçtaşından alçıtaşı elde edilerek beraber ürün olarak satılabilir).

Fazla kireç sülfatların salımını azaltır ancak kirecin daha fazla kullanılmasına yol açar [6, CEFIC, 2002].

8.3.3.3 Fosfatlar

Çözünür fosfatlar çöktürme yöntemiyle (kireç veya FeCl_3 ile) çözünmez kalsiyum/demir fosfatları formunda uzaklaştırılabilir, belediye atık su arıtma sistemlerdeki fosfat uzaklaştırma suyu da buna benzer [85, EIPPCB, 2004-2005].

8.3.3.4 Amonyak

Büyük miktarlarda amonyak söz konusu ise kontrollü pH şartları altında buharlı sıyırma yöntemiyle geri kazanılabilir [6, CEFIC, 2002].

8.3.3.5 Florürler

Çözünür florürler kireçle çöktürme gibi yöntemlerle çözünmez kalsiyum florür formunda uzaklaştırılabilir [6, CEFIC, 2002].

8.3.3.6 Metaller ve ağır metaller

Metaller LVIC-S hammaddelerinde (ör. cevherler) sık görülen kirleticiler olup ürünle birlikte katı atık oluşturur veya atık su akımlarında çözünür. İkinci durum söz konusu olduğunda ve bunların su kütlesine karışımlarının önlenmesi gerektiğinde çözünmez metal hidroksitleri, sülfürler veya fosfatlar halinde çöktürüp ayırmadan oluşan geleneksel proses kullanılır.

Metal salımı, metalin kendisi, çöktürme ajanının yapısı ve diğer metal ya da organik maddelerin varlığı gibi çeşitli etmenlere bağlıdır. Fazla reaktan metalin salımını azaltır ancak reaktanın kendisinin daha fazla salınmasına yol açar [6, CEFIC, 2002].

8.3.3.7 İnorganik maddeler

Çoğu durumda kullanılan azaltma teknikleri LVIC-S prosesine göre belirlenmekte olup bu belgenin 2-7. Bölümlerinde anlatılmaktadır.

8.3.3.8 Askıdaki maddeler

Askıdaki maddeler, LVIC-S üretiminde önemli bir sorundur. Askıdaki maddeleri atık su akımlarından uzaklaştırmak amacıyla bağımsız veya kombinasyon halinde kullanılan teknikler mevcuttur: flokülasyon, doğal veya mekanik destekli dekantasyon, havalı yüzdürme, filtrasyon, vb. en yaygın olarak kullanılan tekniklerdir [6, CEFIC, 2002].

8.3.4 Su kirleticilerinin kontrol edilmesi için uygulanan önlemler**8.3.4.1 Havaya salımları azaltıcı veya önleyici önlemler**

Atık su genellikle şuralardan gelir:

- Proses suyu
- Temizlik prosedürleri
- Soğutma sistemleri (Endüstriyel Soğutma Sistemleri hakkındaki MET-Ref'e bakın).

Genellikle atık su ve kirlenmemiş yağmur suyunun seyreltici etkilere maruz kalmadan atık su arıtma tesislerine ayrı tahliye edildiği ayrı kanalizasyon sistemlerinde toplanır. Sahaya ve kirleticilerin yapısına bağlı olarak atık su arıtma sistemi olarak çeşitli ünitelerden oluşan bir merkezi sistem ya da belli bir tesise ait özel bir sistem ya da her ikisinin kombinasyonu kullanılabilir.

Atık su arıtma sisteminin özelliklerinden bazıları şunlardır:

- Sıradan bir arıtma işlemi, akışların yumuşatılması, pH'ın eşitlenmesi, sıcaklığın azaltılması ve ölçek etkisiyle arıtma maliyetinin düşürülmesi gibi avantajlar sağlayabilir
- Sıradan bir arıtma sistemi, artırılması gereken hacme, genellikle sadece belirli akımlarda LVIC-S için çözünürlüğü düşük inorganik maddeler olmak üzere belli bir kirleticinin varlığında, verim izleme konusunda sorun yaratan belirli kirleticileri saptama limitlerine ya da altına seyreltmek konusunda daha dezavantajlı olabilir
- LVIC-S endüstrisinde, sıradan atık su arıtma sistemleri organik kimyasalların üretimi gibi diğer prosesler için bu kadar popüler değildir (bkz. CWW ve LVOC hakkındaki MET-Ref'ler).

Atık su emisyonlarının önlenmesinde çeşitli azaltma teknikleri kullanılmaktadır:

- Su tasarrufu sağlayan teknikler, ör. karşı akımlı prosesler
- Soğutma suyu döngülerinin birden fazla ve kapalı şekilde kullanılması, ör. yıkama ve temizleme işlemlerinde suyun devridaimi
- Karıştırma tipi kondenserler yerine indirekt kondenserler kullanılması, ör. buhar jetli vakum pompası esaslı
- Vakum oluşturma ve atık gaz temizleme işlemlerinde susuz teknikler kullanılması, ör, vakum pompalarında sızdırmazlık sıvısı olarak ürün kullanılması ve yıkayıcı yerine toz filtresi takılması
- Ana likörün rafinasyonu ve proseslerin optimizasyonu ile maddelerin alıkonması veya rejenerasyonu
- Saf hammaddelerin ve yardımcı maddelerin kullanılması.

Atık su emisyonlarını en aza indirecek önlemler değerlendirilirken her bir azaltıcı önlemin çevresel çapraz ortam etkileri göz önünde bulundurulmalıdır.

Kirli atık suyun artırılmasında kullanılan genel teknikler CWW MET-Ref'te anlatılmaktadır, özel teknikler ise uygun yerlerde bu bölümde ve bu belgenin 2 - 7 . Bölümlerinde anlatılmaktadır.

8.3.4.2 Atık su boşaltımının en aza indirilmesi

Atık su proses, yağmur suyu, soğutma suyu, hammaddelerin kazara salımı, atık madde ürünleri ve yangın söndürme işlemlerinden sonra oluşabilir.

Bu sektörde, proses kaynaklı oluşan sulu atıklarda klorürler, florürler, sülfatlar, sülfürler, sülfatlar ve florürler gibi diğer inorganik ve çözünmüş ağır metal bileşikleri ve askıda katı maddeler gibi çok çeşitli maddeler bulunabilir.

Bir kimyasal tesisinden suya yapılan salımların özelliği büyük ölçüde kullanılan prosesin türüne, temizlik standartlarına, ulaşılan geri dönüşüm derecesine ve havaya yapılabilecek salımların gaz yıkama gibi bir yöntemle bir su ortamına aktarılıp aktarılmadığına bağlıdır.

Atık suyun boşaltılmasının azaltılması veya önlenmesi için Direktifin IV. Ekindeki hükümlerle düzenlenen aşağıdaki teknikler değerlendirilmelidir [69, Çevre Ajansı, 1999]:

- Ürün saflaştırma ve ekipmanların temizlik işlemlerinde kullanılan su dahil olmak üzere proseste suyun varlığının en aza indirilmesi
- Partiküllü yapıda ve gaz fazındaki egzoz akımlarını azaltmak için uygun durumlarda kuru tekniklerin kullanılması
- Proseste dışa sürüklenme azaltılarak durulama sırasındaki su tüketimini en aza indirmek ve suyun en üst seviyede korunması ve yeniden kullanılmasını sağlayacak uygun teknikler kullanmak
- Suların geri dönüştürülmesi veya proseste yeniden kullanılması ya da mümkünse temizlik ekipmanlarının temizliği gibi ikincil amaçlarla kullanılması
- Mümkünse durulama suyu tüketimi ölçülmelidir
- Mümkünse, arıtma işleminden önce aralıklı boşaltım veya debi, konsantrasyon ya da diğer özelliklerdeki ekstrem varyasyonlar dengelenmelidir
- İndirekt-temaslı ısı eşanjörleri kullanılması
- Atık su arıtma ekipmanları veya kanalizasyonların üzerindeki hidrolik yükü azaltmak için proses suyu, yağmur suyu ve soğutma suyu akımlarının ayrılması
- Hammaddeler, ürünler ve atık maddelerin kazara salınması riskini en aza indirmeye ve oluşan döküntülerin suya karışmasını önlemeye yönelik beklenmedik döküntü prosedürlerinin oluşturulması
- Gerekli olmadığı müddetçe aynı ürünün partileri arasında ekipman temizliği yapılmaması. Hafta sonu kapanmaları gibi bunun mümkün olmadığı durumlarda, temizlik düzeyinin düşürülmesi değerlendirilmelidir
- Katılar için uygulanabilir durumlarda kuru temizleme yöntemlerinin kullanılması. Vakumlu ekstraksiyon yöntemiyle suya ürün geçmesi nedeniyle oluşan kayıplar azalmakta ve çoğu durumda bu ürünlerin geri kazanımına imkân sağlamaktadır. Bazı durumlarda, kuru ön temizleme de bir seçenektir.
- Erişilebilen ekipmanların yıkayıp durulanması yerine silinmesi.

Korozyon inhibitörleri, koagülanlar, flokülenler, kireç giderici ajanlar, NaOH ve biyositler gibi arıtma kimyasalları su için belirlenen maddeleri en aza indirecek türden seçilmelidir.

8.3.4.3 Suyun toplanması

8.3.4.3.1 Proses suları

Proses suları, kimyasal işlemler gerçekleştiren prosesler sonucunda ve belirli tesis elemanlarında oluşmaktadır. Örneğin, proses süzüntüleri, distilasyon kondensatları, ıslak toz yakalama cihazlarından çıkan likörler, vakumlu pompa sızdırmazlık sıvıları, proses, işleme ve depolama alanlarından çıkan yıkama/boşaltma suları.

Kontaminasyonun miktarı ve yapısı büyük ölçüde sahaya özgü olsa da LVIC-S endüstrisi için şu şekilde genel olarak kategorize edilebilir:

- İnorganik kimyasal tuzlarla (klorürler, florürler, sülfatlar, vb.) kontamine olmuş atık su akımları
- Asidik ve alkali atık su akımları
- Ağır metallerle kontamine olmuş atık su akımları.

8.3.4.3.2 Saha drenaj suları

Bunlar esas olarak tesisteki sert yüzeyli alanlar ve çatılardan akan veya amaca uygun tasarlanmış drenajlarla toplanan yağmur sularıdır. Saha drenajı, taşkın ve yağmur suyu akımları da dahil olmak üzere kimyasal döküntüleri, vb. akımların bir atık su sistemine yönlendirilmesini sağlayacak şekilde tasarlanmalıdır. Toplama sisteminde ek yangın söndürme suyu akımları veya yangın söndürme köpükleri de hesaba katılmalıdır. Kontamine yangın söndürme sularının kontrollü sulara ulaşmasını önlemek için acil depolama göletlerine ihtiyaç olabilir.

8.3.4.3.3 Soğutma suları

Açık devre soğutma suyu sistemleri veya benzer kaynaklardan gelen deşarjlar, arıtma tesislerinden boşaltılan sular için belirlenen maddelerin emisyonuna ilişkin MET'e ulaşmak için seyreltilerek kullanılamaz. Ayrıca Soğutma Sistemleri (CV) ile ilgili MET-Ref'e de bakın.

8.3.4.4 Arıtma sistemleri

Arıtma yöntemleri uygun olan şekilde uygulanmalıdır. Genellikle, sahadaki atık su hacmi ne kadar yüksekse arıtma sistemi de o kadar kompleks hale gelir. Daha küçük tesisler (günde 40 m³ altında atık su üreten) atık suları kanalizasyon sistemine boşaltmadan önce temel arıtma yapmakla yükümlüdür. Genel performans yatay CWW MET-Ref'te yer almaktadır.

8.3.4.4.1 Tesis arıtma işlemi

Aşağıda belirtilen işlemler uygulanır:

- Sülfürler ve siyanürler için hava veya ıslak oksitleme, iyon değişimi, sıyırma ve granül aktif karbon yöntemlerinin kombinasyonu
- Ağır metaller için oksitleme/indirgeme, çöktürme, filtrasyon, iyon değişimi, ters ozmos ve elektromekanik yöntemlerin kombinasyonu
- Organik maddeler için ıslak oksitleme, iyon değişimi, ters ozmos ve elektrodiyaliz yöntemlerinin kombinasyonu.

8.3.4.4.2 Birincil arıtma

Birincil arıtma işleminde atık sular sonraki arıtma işlemine hazırlanır. Büyük taneli katılar eleme yöntemiyle uzaklaştırılır ve kum taşları çöktürülür. Aşağıdaki yöntem ve teknikler kullanılabilir:

Sıyırma

Sulu atık su akımlarında çözünen uçucu bileşenleri uzaklaştırmak için buharlı sıyırma teknikleri kullanılmaktadır. İleri arıtma gerektiren gaz atık akımlarının oluşması oldukça sık görülebilen bir durumdur.

Nötralizasyon

Mümkünse, nötralizasyonun birinci adımında ek tuz yükü oluşumunu önlemek için asidik ve alkali atık su akımları birleştirilmelidir.

Atık sular uygun asit veya alkali ile dozajlanarak nötr bir çözelti elde edilmelidir. Dozajlama sistemleri ekstrem pH değerine sahip atık sularla başa çıkamadığından, güçlü asit veya alkali atık suları depolayabilen otomatik kontrollü bir ara tesis kurulmalıdır.

Oksitleme

Çeşitli reaktifler ilave edilerek kirleticiler oksitlenebilir. Örneğin, ozon, hidrojen peroksit ve sodyum hipoklorit kullanılabilir. Diğer düzenlerde saf oksijen ve özel katalizör sistemleri de bulunabilmektedir.

Katıların uzaklaştırılması

Akıştaki dalgalanmalar sebebiyle atık sulardaki partikül maddelerin uzaklaştırılması engellenebilir. İnce dağılımlı askıda katı maddeler, kimyasal koagülan/flokülenler ilave edilerek daha verimli bir şekilde uzaklaştırılabilir. Bu maddeler, emülsiyon ve gresin uzaklaştırılmasına da yardımcı olabilir. Katıların uzaklaştırılmasında kullanılan teknikler şunlardır: çöktürme, yüzdürme, çöktürme, su giderme ve filtrasyon.

8.3.4.4.3 İkincil/üçüncül sistemler

Aşağıdaki yöntem ve teknikler kullanılabilir:

Aktif karbon adsorpsiyonu

Düşük konsantrasyonlu metal türlerini uzaklaştırmak ve geri dönüştürülebilir su elde etmek üzere nihai atık suyu inceltmek amacıyla aktif karbon sütunları kullanılabilir. Rejenerasyon sonrasında kapasitenin düşmemesi için karbonun yeniden kullanılmadan önce asitle yıkanması gerekir. TOK (toplam organik karbon) genellikle %99'a kadar düşürülebilmektedir [69, Çevre Ajansı, 1999].

İyon değişim reçineleri

Atık sudan istenmeyen anyon ve katyonları uzaklaştırmak için iyon değişimi yöntemi kullanılabilir. Hidrojen veya sodyum için katyonlar, hidroksil iyonları içinse anyonlar değiştirilir. İyon değişimi öncesinde metal içeren ince partiküllerin uzaklaştırılması gerekebilir. İyon değişimiyle atık sudaki siyanür ve sülfür uzaklaştırılabilir ancak siyanürü ortadan kaldırmadığı için rejenerasyon çözeltilerinin tekrar arıtılması gerekebilir.

Membranlı prosesler

Membranlı prosesler, ultrafiltrasyon, ters ozmos ve membranlı filtrasyondur. Bu sistemler, seçici filtrasyonla çözeltileri yoğunlaştırarak genellikle saflaştırılmış bir süzüntü akımı ile bir konsantre akım oluşturur. Bu tip prosesler, atık suyun yeniden kullanılabilmesi için temizlenmesi ya da maddelerin geri dönüşüm amaçlı geri kazanılması amacıyla kullanılabilir.

Biyolojik arıtma

Özel durumlarda, atık sulardaki azot, fosfor ve sülfür bileşiklerini uzaklaştırmak için biyolojik arıtma yöntemi kullanılabilir (CWW hakkındaki MET-Ref'e bakın). Mikrobiyal aktivite ile arıtma yönteminin uygulanabilmesi için uygun biyolojik arıtma sisteminin tasarımında atığın yapısının detaylı şekilde değerlendirilmesi gerekir. Arıtılabilirlik testleri yapılarak toksinlerin varlığına bağlı olarak prosesin inhibe olma olasılığı belirlenmelidir. Biyolojik sistemler aerobik veya anaerobik olabilir. Tipik türler şunlardır: damlama filtresi yatakları (biyolojik filtrasyon), döner biyolojik kontaktörler, akışkan yataklı sistemler, aktif çamur, deep-shaft ve parlatma filtreleri.

Elektromekanik teknikler

Sulu akımlardaki metaller kurban değişimi yöntemiyle ekstrakte edilebilir. Bu proses sonucunda sulu akıma başka bir metal salınabilir.

8.4 LVIC-S endüstrisi için geçerli katı atıklar

8.4.1 Toprak kirleticileri

Toprak kirliliği şunlardan kaynaklanabilir:

- Sızıntı (sıvı veya katı)
- Sabit veya seyyar tankların aşırı doldurulması
- Ekipmanların açılışı (bakım, kontrol, vb. amaçlı)
- Seyyar tankların sökülmesi
- Toz emisyonları
- Anormal işlemler (ör. yol verme ve durdurma)
- Atık ürünlerin kontrolsüz şekilde katı atık sahasına gömülmesi.

Temel özellikleri sebebiyle LVIC-S bileşiklerinin organik kimyasallara kıyasla toprağa zarar verme potansiyeli daha düşüktür. Ancak, salınan maddelerin toksik ve ekotoksik özellikleri, yasal gereklilikler ve farklı kirlilik önleme önlemleri göz önünde bulundurularak toprak kirliliğini önlemek için önlemler alınmalıdır.

Aşağıda çeşitli kirlilik önleme önlemleri örnekleri yer almaktadır:

- Sıkı toprak koruma ve sınırlandırma sistemleri
- Kaçak tespit sistemleri
- Aşırı dolum tespit ve kaynak kontrol sistemleri
- Kaçak risklerinin değerlendirilmesi
- Su geçirmez tesis veya tank küvetleri
- Sıvı ve/veya katılar için toplama tesisleri
- Tercihen gömülü boru olacak şekilde boruların raflar üzerine yerleştirilmesi
- Boru veya ekipman başına düşen flanş sayısının en aza indirilmesi
- Boruların doğru şekilde etiketlenmesi
- Kurumsal önlemler (ör. personelin eğitilmesi).

Çevresel etkiye bağlı olarak, maliyet-fayda değerlendirmeleri yapıldıktan sonra toprak kirliliğini en aza indirecek uygun önlemler tercih edilmelidir; ayrıca Depolama Kaynaklı Emisyonlar (ESB) hakkındaki MET-Ref'e de bakın.

8.4.2 Atık salımlarını azaltıcı veya önleyici önlemler

Burada başta tehlikeli atıklar olmak üzere atık oluşumunu önlemek ve proste oluşan yan ürünleri başka bir proste hammadde olarak yeniden kullanmak, geri dönüştürmek ya da satmak amaçlanmalıdır. Genellikle temel olarak varlığı ya da oluşumu önlenemeyen ve istenmeyen yan ürünlerin tamamen ya da kısmen yeniden kullanılması amaçlanır çünkü bu sayede bertaraf edilmesi gereken atık miktarı azaltılmış olur. Bir karar vermeden önce yan ürünün yeniden kullanılabileceği proseslerin uygulanabilirliği, pazarın durumu, tesisin yeri ve yan ürünün bertaraf edilmesi için gerekli diğer teknik olanaklar kapsamlı olarak değerlendirilmelidir.

Olumlu örnekler şunlardır: fosfatlı kayaç proseslerinden florürün geri kazanılması ve alüminyum florür üretiminde yeniden kullanılması, titanyum dioksit üretimindeki kalsiyum sülfatın alçı panel üretiminde yeniden kullanılması.

Bunun tam aksine, bazı LVIC-S proseslerinde diğer proseslerin yan ürünleri kullanılmaktadır. Verilebilecek örneklerden bazıları, hurda metallerden çinko türevleri, paklama çözeltilerinden alüminyum tuzları ve sülfat yöntemiyle titanyum dioksit üretiminde yan ürün olarak ortaya çıkan demir sülfattan demir oksitleri üretilmesidir.

Atık oluşumunun önlenemediği durumlarda, mümkünse hammaddelerin kalitesi ve bileşimi, proses yöntemleri ve işletim koşullarına dikkat edilerek olası salımlar zararsız hale getirilmeli ve/veya en aza indirilmelidir.

Atıklarda olabilecek başlıca kirleticiler, kimyasal reaksiyonlar, hammaddedeki safsızlıklar, yapı malzemeleri, korozyon ve/veya erozyon mekanizmaları hakkındaki bilgilere göre belirlenebilir ve uygun analitik tekniklerle doğrulanabilir. Anormal işletim sonucunda oluşan maddelerin varlığı tespit edilmelidir çünkü proses anormallikleri sonucunda maddeler normalde mevcut olmayan katı atık içine taşınabilir.

Geri dönüşümün mümkün olup olmadığı, kullanılan belirli yakıt ve hammaddeler, üretilen ürünler, teknolojik yöntemler ve tesis kapasiteleri gibi sahaya özel etmenlere bağlıdır.

8.4.3 LVIC-S endüstrisinde atık kontrolü

Katı atıklar, bazı LVIC-S prosesleri için önemli çevresel bir sorun olabilmektedir, burada adı geçenler sadece Solvay prosesiyle soda külü üretimi (bkz. Bölüm 2) ve sülfat yöntemiyle titanyum dioksit üretimidir (bkz. Bölüm 3). LVIC-S endüstrisine dair daha detaylı açıklamalar ve örnekler için ayrıca Bölüm 1.3.6 ve Bölüm 8.4.2'ye bakın.

LVIC-S endüstrisinin en karakteristik özelliği aşağıdaki proseslerden çıkan atıklardır:

- Soda külü atık akımları (CaCl_2 ve diğer tuzlar), bkz. Bölüm 2
- Sülfat prosesi yönteminde (CaSO_4) oluşan TiO_2 atık akımları, bkz. Bölüm 3
- Atık içeren fosfat, bkz. Bölüm 6
- Çeşitli inorganik tuz ve bileşiklerden gelen atık akımları, bkz. Bölüm 7
- Atık içeren halojen (klorürler ve florürler), bkz. Bölüm 7.

Bu atıklar çoğunlukla hammaddelerden gelen inert maddeler (ör. kireçtaşından gelen kalsiyum iyonları ve soda külü üretiminde tuzlu sudan gelen klorür iyonları), hammaddelerden gelen safsızlıklar (ör. titanyum veya krom cevherleri), çözünmeyen çökmüş tuzlar, proses akımlarının nötralizasyonu sırasında oluşan atıklar (ör. sülfat prosesi yöntemiyle titanyum dioksit üretiminde harcanan sülfürik asidin nötralizasyonu), işleme sırasında kaybedilen katılar, vb.

Atık kontrol prosedürlerinin en iyi uygulama referans alınarak duruma göre belirlenmesi ve kararlaştırılması gerekmektedir. Teknik ve ekonomik açıdan uygulanabilir olmadığı müddetçe geri kazanılmalı ve geri dönüştürülmelidir. Genel seviyede, atığın bertaraf edilmesi gereken durumlarda, işletmeci, detaylı bir değerlendirme yaparak atık bertarafı için en iyi çevresel seçenekleri belirlemelidir. Katı atığın yeniden kullanılmasının uygulanmadığı durumlarda, toprağa bertaraf edilir, katı atık sahasına gömülür veya bir nehir ya da denize dökülür [6, CEFIC, 2002].

8.5 İlgilenilmesi gereken diğer çevresel hususlar

8.5.1 Titreşim

Titreşimleri azaltmak için aşağıdaki birincil ve ikincil önlemler değerlendirilmelidir:

- Düşük titreşimli yapılar seçilerek önlenmesi (ör. titreşimli makineler yerine sabit çalışan makinelerin kullanılması, pistonlu kompresörler yerine vidalı kompresörlerin kullanılması)
- Titreşimi önleyecek şekilde montaj yapılması (ör. pompa tabanlarına kauçuk altlık konulması)
- Titreşim kaynaklarının çevreyle bağlantısının kesilmesi (ör. pistonlu kompresörler ve bağlı borular arasına kompensatörler ve ayrı temeller konulması)
- Konut alanlarından uzak tutulması.

8.5.2 Gürültü emisyonları

Gürültü emisyonlarını azaltmak için aşağıdaki teknikler düşünülmelidir:

- Uygun yapıyla gürültü önlenmesi (ör. rezonanslı titreşimin önlenmesi)
- Ses emiciler (ör. emniyet valfleri, yanma makineleri)
- Gürültü kontrol kabini/gürültü kaynaklarının etrafının kapatılması (ör. kompaktörler, kompresörler ve diğer makineler)
- Binaların yerleşim planlarının gürültü azaltacak şekilde hazırlanması
- Diğer önlemler yetersiz kalırsa gürültü önleyici tesisler ve/veya mesafe (ör. açık havadaki tesislerin gürültüsünün absorbe edilmesi, vb.) gibi seçenekler değerlendirilmelidir.

8.5.3 Isı emisyonları

Mevcut ısı enerjisinden en iyi şekilde istifade etmek ve çevreye ısı çıkışını en aza indirmek için aşağıdaki teknikler düşünülmelidir:

- Yalıtımla ısı kaybının en aza indirilmesi
- Tesis ve saha seviyesinde ısı entegrasyonu
- Ekzotermik reaksiyonlarda açığa çıkan enerjinin kullanımının ekonomik olabilmesi için enerji seviyesinin yeterince yüksek olması ve bölgede enerji tüketicilerinin bulunması gerekir.

Kullanılmayan düşük seviyedeki enerji, havalı soğutma veya sulu soğutma sistemleri uygulanarak çevreye aktarılacaktır. Pinch Teknolojisiyle ilgili 8.8.3.1. Bölüme de bakın.

8.6 Yol verme, kapatma ve anormal işletim koşulları

8.6.1 Yol verme ve kapatma

Tesislerin yol verme ve kapatma işlemleri sırasında genellikle emisyon oranları ve tüketim seviyeleri yükselir. Tesislerin ve çevre koruyucu sistemlerin tasarımı sırasında bunun göz önünde bulundurulması gerekir. Yol verme ve kapatma işlemleri, personel eğitimlerine dahil edilmeli ve Çalışma Prosedürlerinde açıklanmalıdır. Yol verme ve kapatma işlemlerinin sayısını azaltmak için üretim planlaması optimize edilmeli ve planlamada görev alan personel çevreye yapılan etki konusunda bilinçli olmalıdır.

8.6.2 Anormal işletim koşulları

Anormal işletim koşulları, plansız gerçekleşen koşullardır. Örnekler:

- Enerji ikmalinin kesilmesi
- Yüksek basıncın bir sonucu olarak emniyet valflerinin devreye girmesi
- Üretim tesislerinde veya çevre koruma sistemlerinde aksaklıklar
- Hatalı işletim.

Anormal işletim koşulları altında prosesi güvenli tutmak için prosesteki her bir ünitenin analiz edilmesi faydalı ve gereklidir. Bu analiz, karşı önlemler takılmamış durumda proseste gerçekleşebilecek fizikokimyasal koşulların araştırılması şeklinde olabilir, örneğin valf kapalıyken çalışan bir pompanın yarattığı yüksek basınç, belli bir süre valf kapalıyken çalışan bir kompresörün ortama enerji girişi sağlaması nedeniyle yükselen sıcaklık.

Araştırma sonucunda tesisin bazı ünitelerinde kritik aralıklara ulaşıldığı tespit edilirse tespit edilen her durum için gerekli güvenlik prosedürleri uygulanmalıdır. Bu prosedürler, yerel şartlara bağlı olarak, emniyet valfleri gibi teknik önlemler veya kapatma prosedürleri gibi yönetsel prosedürler olabilir. Bu araştırma ve prosedürler, büyük miktarlarda tehlikeli maddelerin işlendiği tesislerde hazırlanması gereken güvenlik raporunun (SEVESO II Direktifine uygun şekilde) bir parçasıdır.

Anormal işletim koşullarının çevresel etkilerini azaltmak için kullanılabilecek teknikler şunlardır:

- Uygulanabilir olduğu müddetçe, tehlikeli akışkanların üzerindeki emniyet valflerine alev bacası, knockout tamburları, yıkayıcılar gibi adapte edilmiş atık su arıtma sistemleri bağlanmalıdır
- Atık su arıtma tesisini yüksek miktarlarda toksik maddeden korumak için atık su boruları acil durum havzalarına bağlanmalıdır
- Tehlikeli maddelerin tutulduğu üretim ünitelerine sınırlama sistemleri konulmalıdır.

Personel bu durumlar hakkında eğitilmeli ve çevresel etkilerin bilincinde olmalıdır. Proses güvenliğinde deneyimlerden ders çıkarmak temel bir unsurdur: yaşanan her olay yazılı olarak kayıt altına alınmalı ve analiz edilerek yeniden gerçekleşmesi önlenmelidir.

Anormal işletim koşulları altında, çevresel etkiyi azaltmak adına proses güvenliğinden ödün verilmemelidir. Emin olunamıyorsa, kazaların önlenmesi çevreye salınan emisyonları kontrol altına almaktan daha önce gelmelidir.

8.7 Çevresel performansın iyileştirilmesi

Prosesin genel çevresel performansı izlenerek sonuçlar düzenli olarak değerlendirilmelidir. Bu, bir yönetim sistemi kapsamında gerçekleştirilebilir, aşağıdaki 8.8 ve 8.9. Bölümlere bakın.

İlk adım, aşağıdaki noktaları dikkate alarak ilgili verilerin derlenmesidir:

- Hammadde ve enerji tüketimi
- Yan ürünlerin rejenerasyonu ve uzaklaştırılması ve enerji
- Hava ve suya salınan emisyonlar
- Atık miktarı.

Bu bilgileri toplamak için prosesler izlenmeli ve yeterli veri kullanıma sunulmalıdır. Ayrıca, özel tüketim ve emisyon faktörlerinin oluşturulabilmesi için üretim oranları da hesaba katılmalıdır. İkinci adım, örneğin bir PARETO analizi yöntemiyle (Pareto Prensibinde sorunların çoğunun meydana gelmesinden yalnızca 'birkaç hayati' faktörün sorumlu olduğu belirtilir) verileri analiz ederek en önemli çevresel faktörleri tespit etmek olmalıdır.

Bu nedenle, en karakteristik trendleri göstermesi için tercihen birkaç yılı kapsayacak şekilde tüm proseslere ait veriler bir bilgisayar veritabanı içinde sahada bulunmalıdır. Bir yönetim sistemi kapsamında, verilerin toplanması, analiz edilmesi ve çeşitli birimler arasındaki koordinasyonun sağlanması görevlerini kapsayan bir çevresel kontrol sistemi getirilmelidir.

Entegre tesislerde, optimizasyonda her bir proses değil, tesis bir bütün olarak ele alınacaktır. Bu da bir LVIC-S endüstriyel kompleksinde atık suların azaltılması gibi çeşitli birimler arasındaki koordinasyonu sağlar.

Çevresel raporlama sistemleri çevre yönetim sisteminin faydalı bir iletişim aracı olarak (ör. Sorumlu Bakım İnisiyatifinde tanımlandığı şekilde) görülmelidir.

8.8 LVIC-S endüstrisinin çevresel etkisinin azaltılmasına yönelik önlemler

Bölüm 8.9'da yer alan ÇYS ile ilgili bilgiler ve Ek 3'te yer alan GEP'ler (İyi Çevresel Uygulamalar) listesi (bkz. Bölüm 11.3) dışında, bu bölümde AB-25 ülkelerinde LVIC-S endüstrisinde oldukça yaygın olarak uygulanan kimya endüstrisinin çevresel etkilerinin azaltılmasına yönelik teknikler hakkında daha spesifik bilgiler sunulmaktadır [6, CEFIC, 2002].

MET tanımı doğrultusunda, tesislerin planlanması, tasarlanması, inşası, işletimi ve devreden alınmasının yanı sıra yol verme, kapatma prosedürleri ve olay önleme önlemlerini kapsayan tekniklerin tamamı anlatılmaktadır.

Alternatif prosesler veya ürün kaliteleri uygulanabiliyorsa, çevresel etkiler arasındaki farklarla ilgili bilgi sunabilmek için bir araştırma yapılmalıdır (ürün ikamesi). Prensipte olarak (EKÖK Direktifinin IV. Ekindeki hükümlere bakın), maliyet-fayda analizinden uygun bir sonuç alınması koşulu ile çevre için daha az risk taşıyan ve daha az zararlı maddeler kullanmanın tercih edildiği prosesler tercih edilmektedir. Ancak, yeni prosesin çevresel açıdan faydalı olabilmesi sadece çok kirletici bir proses adımının yerinin değiştirilmesine bağlı olmadığı çünkü bu sefer de maliyet-fayda analizinden alınan güzel sonuçların sürdürülebilir olmayabileceği noktasına dikkat edilmelidir. Örnekler şu şekildedir [6, CEFIC, 2002]:

- LVIC-S ürünlerinden bazıları cevherden başlayarak üretilmektedir, bunların saflık derecesi cevherin yapısı, madenin konumu, madenin konumunda gerçekleştirilen ön arıtma işlemlerinin kalitesine bağlı olarak büyük farklılık gösterebilir. Dolayısıyla, bir tesisin tüketim ve salım rakamları bakımından performansı başka bir üniteye kıyasla çok düşük görünebilir, bahsi geçen tesiste bir hammadde ön işleme sistemi varsa genellikle madencilik faaliyeti kapsamında kullanılıyordur. İncelenen tesislerin performansı harici salımlar da dahil edilerek bir bütün halinde karşılaştırılmalıdır
- Bazı LVIC-S proseslerinde büyük miktarlarda katı artık madde oluşmaktadır. Bunun tipik bir örneği de titanyum dioksit üretiminde açığa çıkan artık kalsiyum sülfattır. Ancak çoğu durumda yeniden kullanılabilir (ör. alçı panellerin imalatında), sadece bazı yerlerde mümkündür ve diğer pek çok yerde, yeniden kullanım mesafesi, kalite, mevcut kaynaklarla rekabet, hacimlerin pazar gereksinimlerine uygunluğu, maliyet gibi pek çok nedene bağlı olarak yan ürünün tamamen ya da kısmen yeniden kullanılması zor olabilmektedir. Ayrıca, genellikle ana prosesin devamlılığıyla ilgili bir güvenlik sorunu bulunmaktadır: pratikte ürünün yeniden kullanımına ilişkin uzun vadeli bir strateji oluşturulup doğrulanmadığı müddetçe düşük maliyetli bir ortak ürünün böylesine değişken bir pazarına tamamen bağımlı olmak iş açısından mantıklı bir seçenek olmayabilir. Genellikle artık maddeleri ortadan kaldırmanın tek pratik yolu bir nehir veya denize dökmek ya da bir katı atık sahasına gömmektir ve değerlendirilmesi gerekir
- Benzer şekilde bazı LVIC-S proseslerinde suda çözünen büyük miktarlarda tuzlar salınmaktadır. Bunun tipik bir örneği de soda külü üretiminde açığa çıkan artık kalsiyum klorür çözeltisidir. Pazarın sınırlı olduğu göz önünde bulundurulduğunda, CaCl_2 'nin sadece bir kısmı uygun koşullarda yeniden kullanılabilir.

8.8.1 Entegre çevre korumasının uygulanmasına yönelik yönetim teknikleri

Etkin yönetim, çevre performansının temelini oluşturur ve MET'nin önemli bir unsurudur. Amaç ve hedeflerin belirlenmesi, ölçümü ve sonuçlara göre revize edilmesi için tam bir teslimiyet içinde çalışmayı gerektirir. Bu sistematik yaklaşım, ISO 14001 ve EMAS gibi bağımsız sertifikalı yönetim standartlarına ulaşarak desteklenebilir.

Aşağıdaki bölümde tüm yönetim seviyelerine uygulanabilen başlıca yönetim teknikleri hakkında bilgiler sunulmaktadır. Kararlar, sağlam ekonomik ve çevresel performans kriterlerine göre alınmaktadır.

8.8.1.1 Üst yönetim taahhüdü

'Sorumlu Bakım' inisiyatifi imzalayan şirketlerin verdiği taahhütler, yönetim tekniklerinin uygulanması bakımından iyi bir çerçeve oluşturmaktadır. Şirketlerin üst yönetimleri vasıtasıyla taahhütte bulunmaları ve yerine getirdiklerini kanıtlamaları gereken bu inisiyatifin temel yönleri şunlardır:

- Faaliyet, ürün ve proseslerin tüm sağlık, güvenlik ve çevresel etkileri belirlenmiş ve değerlendirilmiştir
- Asgari olarak yasal düzenlemelere uyulacağı ve gerektiğinde yetkili makamlarla işbirliği içinde diğer önlemlerin geliştirilip uygulanacağı taahhüt edilir
- Çalışanlar ve yükleniciler firmanın verdiği taahhütten haberdardır ve yerine getirilmesinde görev alırlar
- Kuruluşun hem içinde hem de dışında açık bir iletişim sağlanmaktadır.

Bir şirket inisiyatifi resmi olarak imzalamamış olsa da özellikle SGÇ raporlarını düzenli olarak yayınlıyorsa prensiplerine bağlı kalması beklenir.

8.8.1.2 Kuruluş ve sorumluluk

Genel olarak çevresel hususların yönetilmesi ve özel olaraksa EKÖK yetkilerine uyulması konusunda net bir yapının bulunması gerekmektedir. Bu da proses işletmecilerine yönelik daha kapsamlı şirket ve tesis karar alma sistemleriyle tam bir bütünlük içinde olmalıdır. Pek çok tesiste bir yönetim kurulu bulunmaktadır ve çevresel konuların gündeme alınıp düzenli aralıklarla tartışılması beklenmektedir.

EKÖK yetkilendirmesinde, şirket seviyesinde net bir temas noktası bulunmalıdır. Bu, yetkili makamlar ile proses işletmecisi arasındaki bağlantının netleştirilmesi olarak görülmelidir. Ancak, EKÖK yetkilendirmesine uygunluk konusunda personel içindeki diğer üyelerin sorumluluklarını azaltmamalıdır.

Prosesin çevresel performansı aynı zamanda proses işletmecisinin personelinin dikkati ve bilincine de bağlıdır. Personel bunun bilincinde olmalı ve şirketin çevresel performansının yüksek tutulmasındaki rolü netleştirilmelidir. Şirket, çevrenin korunmasının şirket için önemli bir konu olduğu mesajını vurgulamalıdır. Bunu yapmanın yollarından biri de çevresel performansı yıllık kişisel performans değerlendirmeleri kapsamına almaktır.

Proses ekipmanlarının bakım planlamalarının ve bakımlarının yapılması sorumluluğu net olmalıdır. Uygulanabilir durumlarda, partilerin planlaması ve programı değerlendirmeye alınarak atık oluşumu en aza indirilmelidir.

Prosesin genel çevresel performansı izlenerek sonuçlar düzenli olarak değerlendirilmeli ve bu yönetim değerlendirme sürecinin bir parçası haline gelmelidir. Bunun için Çevresel Performans Göstergeleri (EPI'lar) kullanılabilir. Burada şüphesiz ki yönetim standartları gereği (ISO 14001, EMAS) sürekli çevresel iyileştirme taahhüdü verilmesi gerekmektedir.

Gerçekleşebilecek kazanın türlerini tanımlayan ve ne şekilde yönetileceği ve kimlerin sorumlu olacağı konusunda net bir rehberlik sunan bir acil durum eylem planı hazırlanmalıdır. Bazı durumlarda, yetkilendirme sürecinin bir koşulu olarak bu bilgilerin yetkili makamlara bildirilmesi ve açıkça tanımlanması gerekir. Her türlü şikâyet ve olayın tanımlanması, müdahalesi ve bu olaylardan dersler çıkarılması için gerekli prosedürler uygulanmalıdır.

8.8.1.3 Bakım

Uygun durumlarda, faydalı olması durumunda tanı amaçlı testle birlikte bir koruyucu bakım programı uygulanmalı ve kayıt altına alınmalıdır. Personelin tamamı örneğin prosesteki aksaklıklar ve kaçaklar için sürekli tetikte olunması konusunda üzerlerine düşen rolün bilincinde olmalı ve personel katılımını teşvik edecek uygun prosedürler uygulanmalıdır. Modifikasyonların yetkilendirilmesi, modifikasyonlar sonrasında prosese yol verme öncesinde kontrollerin yapılmasıyla ilgili bir prosedür bulunmalıdır.

8.8.1.4 Proses kontrolü

İşletmeci, prosesin yeterli düzeyde kontrol altında olduğunu kanıtlayabilmelidir, çoğu durumda buna acil durumlarda kontrolü sağlayabilecek bir bilgisayar tabanlı sistemin kullanımı da dahildir. Yukarıda da bahsedildiği üzere, üretim kayıtları ve periyodik incelemeye tabi tutulmalarını sağlayan bir prosedür bulunmalıdır.

8.8.1.5 Atıkların en aza indirilmesi

Atıkların en aza indirilmesi, tanımlanmış bir programa göre periyodik olarak değerlendirilmelidir. Personel bu inisiyatiflere aktif katılmaya teşvik edilmelidir.

8.8.1.6 Tasarım

Yeni bir proses veya ürünün çevresel etkileri, projenin en erken aşamalarında değerlendirilmeli ve daha sonra düzenli aralıklarla gözden geçirilmeye devam edilmelidir. Bu, genel çevresel performansı iyileştirmenin en uygun maliyetli şeklidir. Bir birimin çevresel performanslarını etkileyen önemli proses kararları alınırken alternatif proses seçeneklerinin dikkate alınıp değerlendirildiğine dair kanıtlar sunulmalı ve tasarım ve karar sürecinin denetim geçmişinin izi sürülebilmelidir.

8.8.1.7 Eğitim

Tüm personel, proses ve kendi iş faaliyetleri için verilen yetkinin düzenleyici ve yasal etkilerinin bilincinde olmalıdır. Proses işletmesinde görev alan tüm personele eğitim verilmeli ve bu eğitim yaptıkları işin çevre üzerindeki etkilerini ve olaylarla başa çıkmak için kullanılan prosedürleri kapsamalıdır. Personele verilen eğitim kayıt altına alınmalıdır.

8.8.1.8 Finans ve muhasebe

Her bir LVIC-S şirketi, prosesteki atık oluşumuyla ilişkili maliyetleri iyi bir şekilde anlamalıdır. Bunu gerçekleştirebilmeleri için atıkların bertarafı ve diğer önemli çevresel maliyetleri bahsi geçen proseslere atfedilebilecek bir muhasebe uygulamaları olmalıdır. Proses işletmecisi, prosesin çevresel yetkilendirmeye uygunluk içerisinde işletilmeye devam edilebilmesi için yeterli miktarda kaynağın taahhüt edildiğini kanıtlayabilmelidir.

8.8.2 Kaynakların dikkatli kullanılması

8.8.2.1 Hammaddeler

Hammadde giderleri, katı veya diğer büyük hacimli inorganik kimyasalların üretiminde en büyük maliyet payına sahiptir.

Bunun sonucu olarak, stratejik hedefleri çoğunlukla verimli prosesler ve iyi tasarlanmış reaktörler kullanılarak verimi en üst düzeye çıkarmak oluşturmaktadır. Aynı zamanda, hava ve suya salınan emisyonlar ve önlenebilen atıkların oluşumu en aza indirilir çünkü ardışık ve ikincil reaksiyonlardaki madde kayıpları baskılanmış olur. Diğer yandan, verimin teknik açıdan ulaşılabilir sınırlar ölçüsünde artırılması bazı durumlarda özgül enerji tüketimini ve enerji üretiminden kaynaklanan emisyonları artırabilir ve bu da ek üretim maliyetlerine dönüşür.

Bu nedenle, tesisin kendisinin çevresel ve ekonomik etkilerini bütün olarak ele alırken diğer yandan şu yönleri de göz önünde bulundurmak gerekir:

- Güvenlik parametreleri, prosesin daha az verimli şartlarda işletilmesini zorunlu kılabilir
- Bazı proseslerde önlenemeyecek şekilde ortaya çıkan beraber ürünler veya ikincil ürünler:
 - Proses içinde geri dönüştürülebilir
 - Tesisteki diğer üretim birimlerinde hammadde olarak kullanılabilir
 - Tekrar arıtılarak ya da arıtılmadan satılabilir (burada beraber ürünlerin pazarının değişkenliği ve ana üretim prosesinin güvenliği üzerindeki olası etkileri göz önünde bulundurulmalıdır).

Yalnızca kalan artıklar atık su olarak arıtılmalı veya katı atık olarak bertaraf edilmelidir.

8.8.2.2 Entegre tesisler veya tek bir tesiste değerli ürünlerin işlenmesi

Özellikle birbirine bağlı tesisler ve boru sistemleri bulunan daha büyük ve kompleks üretim tesislerinde (LVIC-S endüstrisi içinde entegre kimyasal kompleksler), aynı anda başka tesislerde ekonomik olarak kullanılma imkânı varsa yan ürünlerin oluşumuna izin vermek mantıklı olabilir. Tek bir tesisten oluşan daha küçük üretim tesislerinde ise kapalı geri dönüşüm döngülerine göre optimizasyon yapılmalıdır.

Entegre kimyasal komplekslerin daha büyük çaplı sahaları içindeki farklı tesisler arasında boru sistemleri vasıtasıyla taşınan hammadde ve ürün akışı payı sebebiyle, bu prosedürlerden kaynaklanan emisyonlar gibi taşıma, doldurma ve boşaltma prosedürleri risklerinden kaçınılır.

8.8.2.3 Maliyet ve konum arasındaki ilişki

Yeni tesisler tasarlanırken performans göstergeleri (maliyet-fayda analizi) değerlendirmesinden elde edilen sonuçlar, yeni tesis için optimal işletim koşullarının bulunmasına belirleyici rol oynar. Bu nedenle, mevcut teknikler ve gerekli maliyet hakkında bir araştırma yapılması gerekir. Ayrıca, gelecekte pazarın gelişiminin yanı sıra hammaddeler, enerji, ürünler, artıklar, vb. işletme giderleri de tahmin edilir. Hammadde miktarı ve artıkların arıtılması, maliyeti artırıcı etkiye sahiptir. Ekonomik optimizasyonun sonucunda hammaddelerin etkin bir şekilde kullanımı ve işlenmesi sağlanarak çevresel performansta iyileşme elde edilir.

Sübvansiyonlar, vergiler ve taşıma ücretleri gibi diğer giderler tesisin konumunun seçimini etkiler. Mevcut finansal kaynakların kısıtlanması ve risk değerlendirmeleri (pazarın tahmini gelişimi, politik riskler ve kur riskler, vb.) sonucunda yatırım kaynakları sınırlandırılmasına neden olur.

8.8.2.4 Proses maddeleri ve yardımcı ürünler

Reaksiyon veya geri kazanım ünitelerinde belirli proses adımlarında proses maddeleri ve yardımcı girdilere ihtiyaç vardır. Bunlardan bazıları kapalı devridaim devrelerinde (ör. ısı aktarım ortamı devresi) kullanılır. Diğerleri ise katkı maddeleri, stabilizatör, ufak çaplı kaçaklar ya da bakım çalışmalarından sonra sıvı ürünleri toplamak amacıyla bağlayıcı, vb. şekillerde kullanılır.

Bu maddeler seçilip kullanılmadan önce başta insanlar ve çevre üzerindeki tehlikeli etkileri olmak üzere kimyasal ve fiziksel özellikleri değerlendirilmelidir. Maliyet-fayda analizi değerlendirmeleri sonrasında düşük toksik veya eko-toksik potansiyeli olan uygun proses maddeleri ve yardımcı ürünler tercih edilmelidir. Atıkların geri kazanımı veya bertaraf edilmesi gereklilikleri de değerlendirilmelidir.

8.8.3 Enerji ve yardımcı servisler

LVIC-S tesisleri genellikle entegre tesisler içinde yer alır. Çoğunlukla bu endüstriyel tesislerde CHP sistemlerindeki güç ve ısı entegrasyonu sebebiyle %70-90 oranında yüksek genel verime sahip elektrik santralleri kullanılabilmektedir [86, AB Konseyi, 2004]. Ancak, kamuya elektrik sağlayan konvansiyonel elektrik santrallerinin (CHP sistemleri yoktur) genel verimi yalnızca %35-40 seviyesine ulaşmaktadır [6, CEFIC, 2002].

Üretim tesisinde bir elektrik santraliyle ısı ve elektrik üretmenin yanı sıra LVIC-S üretilen belirli tesislerdeki enerji de geri kazanılarak saha içindeki diğer tesislerde kullanılabilir. Bunun yapılabilmesi için çeşitli enerji akımları için çeşitli boru sistemlerinden oluşan şebekeler kurulması gerekir. Örnekler:

- Farklı basınç/sıcaklık seviyeleri için buhar borusu sistemi
- Farklı basınç/sıcaklık seviyeleri için yoğunlaşık borusu sistemi
- Sıcak su boru sistemleri
- Isıl değere sahip atık gaz için boru sistemleri.

Elektrik santrallerinde enerjinin kullanımı ve üretimiyle ilgili kararlar alınırken üretim ve – tüketim olmak üzere her türlü enerji akışına ilişkin veriler sistematik şekilde kayıt altına alınmalı ve yorumlanmalıdır. Örneğin, bir diğer veri değerlendirme yöntemi de 'pinch yöntemi'dir (aşağıdaki 8.8.3.1. Bölüme ve CWW hakkındaki MET-Ref'e bakın).

Enerji başarılı bir şekilde yönetilir ve dağıtılırsa üretilen enerji maksimum seviyede kullanılarak elektrik santrallerinde minimum miktarda enerji üretimine ihtiyaç duyulur. Sonuç olarak, elektrik santrallerinde enerji üretilmesinden kaynaklanan emisyonlar da en aza indirilmiş olur. Tanımlanan enerji tasarruflu sistemin uygulanabilmesi için birinci ön koşul, pahalı otomatik kontrol teknolojisinin kurulmasıdır. Maliyet ve çevresel etkiler üzerine araştırmalar yapılması gerekir.

Teknik açıdan mümkün ve ekonomik açıdan uygun olduğu müddetçe, proses tesislerinde üretilen enerji doğrudan veya dolaylı yöntemlerle kullanılmalıdır, örneğin bir elektrik motoruna takviye olarak doğrudan buhar girdisi, ısı transferi veya genişleme türbini. Proses birimlerindeki enerji tüketimi optimizasyonu, otomatik kontrol teknolojisi ve proses bilgisayarlarıyla desteklenmeli ve işletmeciler tarafından denetlenmelidir.

Enerji şebekelerine dışında tesise basınçlı hava, basınçlı azot ve soğutma suyu sağlayan tesisler için genellikle ek boru sistemleri temin edilir (Endüstriyel Soğutma Sistemleri hakkındaki MET-Ref'e bakın). Bu akışkanların üretimi ve taşınması için de enerji gerektiğinden, üretimleri/dağıtımları/geri kazanımlarının ekonomik ve çevresel açıdan optimize edilmelidir. Enerji optimizasyonu için de benzer hususlar değerlendirilir.

8.8.3.1 Pinch Teknolojisi

Pinch Teknolojisi, üretim proseslerini optimize etmek, enerji ve su tüketiminden tasarruf sağlamak ve atık boşaltımlarının etkisini azaltmak amacıyla yaygın olarak kullanılan tanınmış bir araçtır.

Pinch Teknolojisi, proses entegrasyon teknikleri kullanılarak prosesler ve tesislerdeki sarf malzeme kullanımının optimize edilmesinde kullanılan metodolojilerden biridir. Öncelikle kimyasal ve işleme endüstrilerinde termal verimi artırmak amacıyla bir enerji tasarrufu aracı olarak kullanılır.

Son zamanlarda bu yöntem su ve atık suların en aza indirilmesi alanlarında da kullanılmaya başlandı. Su tasarrufu olanaklarının tanımlanıp tespit edilmesi ve proste modifikasyonlar yapılarak atık su boşaltımlarının en aza indirmesi prensibine dayanır.

LVIC-S endüstrisinde Pinch Teknolojisinin uygulanmasını zorlaştıran bazı kısıtlar vardır, ör.

- Tesiste bilgisayar tabanlı ısı ve kütle dengesinin bulunması bir ön koşuldur. Bu simülasyon modelleri her zaman kullanılamamaktadır. Bunun nedenlerinden biri de iyonik reaksiyonlar ve katıların bulunduğu proseslerin simülasyonunun zor olmasıdır
- Katı içeren akımların geçişi pek çok kısıtlamaya tabidir.

Pinch teknolojinin kullanışlılığı ve uygulanabilirliği konusunda bir ön analiz yapılmalıdır.

8.9 Çevre yönetimi araçları

Tanım

En iyi çevresel performansla genellikle en iyi teknoloji tesis edilerek ve bu teknoloji en etkin ve verimli şekilde kullanılarak ulaşılabilir. Bu da EKÖK Direktifindeki 'teknikler' tanımından anlaşılmaktadır: *'hem kullanılan teknoloji hem de tesisin tasarlanması, yapılması, bakımının yapılması, çalıştırılması ve devreden çıkarılma şekli'*.

EKÖK tesislerinde, Çevre Yönetimi Sistemi (ÇYS), işletmecilerin tasarım, yapım, bakım, işletim ve devreden alma sorunlarını sistematik ve kanıtlanabilir bir şekilde ele alabilmelerini sağlayan bir araçtır. Bu ÇYS, çevre politikasının geliştirilmesi, uygulanması, sürdürülmesi, incelenmesi ve izlenmesine ilişkin kurumsal yapı, sorumluluklar, uygulamalar, prosedürler, prosesler ve kaynakları kapsar. Çevre Yönetim Sistemleri, bir tesisin genel yönetim ve işletiminin ayrılmaz bir parçası olarak yürütüldüğünde en fazla etkili ve verimli olmaktadır.

Avrupa Birliğinde, kuruluşların çoğu gönüllü olarak EN ISO 14001:1996 veya AB Eko-yönetim ve denetim programı EMAS'a dayalı çevre yönetim sistemlerini uygulama kararı almıştır. EMAS, EN ISO 14001 standardının yönetim sistemi gereklerini kapsar ancak yasal uygunluk, çevresel performans ve çalışanların katılımına daha fazla vurgu yapar, ayrıca yönetim sisteminin harici şekilde doğrulanmasını ve kamu çevre planının validasyonunu da şart koşar (EN ISO 14001 standardında harici doğrulama yerine öz beyan da kabul edilmektedir). Standartlaştırılmamış ÇYS'leri uygulama kararı alan çok fazla sayıda kuruluş bulunmaktadır.

Hem standartlaştırılmış (EN ISO 14001:1996 ve EMAS) hem de standartlaştırılmamış ('özel') sistemler, prensip olarak *kuruluşu* bir varlık olarak ele alır, ancak bu belgede daha dar bir yaklaşım benimsenmiş olup kuruluşun ürün ve hizmetleri gibi tüm faaliyetlerini kapsamaz çünkü EKÖK Direktifi kapsamında düzenlemeye tabi olan varlık *tesistir* (Madde 2'de tanımlandığı şekilde).

EKÖK tesislerindeki çevre yönetim sistemleri (ÇYS) aşağıdaki unsurlardan oluşabilir:

- (a) Bir çevre politikasının tanımlanması
- (b) Planlama ve amaç ve hedeflerin belirlenmesi
- (c) Prosedürlerin uygulanması ve kullanılması
- (d) Kontrol ve düzeltici önlemler
- (e) Yönetimin gözden geçirilmesi
- (f) Düzenli olarak çevre beyanının hazırlanması
- (g) Bir belgelendirme kuruluşu ya da harici ÇYS doğrulayıcısı tarafından validasyon
- (h) Ömrünü doldurmuş bir tesisin devreden alınmasına ilişkin tasarım hususları
- (i) Daha temiz teknolojilerin geliştirilmesi
- (j) Kıyaslama.

Bu özellikler aşağıda daha detaylı olarak açıklanmaktadır. Tamamı EMAS'ta yer alan (a) ile (g) maddeleri arasında verilen unsurlar hakkında daha detaylı bilgi edinmek için okuyucunun aşağıda belirtilen referans literatüre bakması önerilir.

(a) Bir çevre politikasının tanımlanması

Üst yönetim, bir tesis için bir çevre politikası tanımlamak ve onun aşağıdaki özellikleri taşımasını sağlamaktan sorumludur:

- Yürütülen faaliyetlerin yapısı, ölçeği ve çevresel etkilerine uygun olması
- Kirliliğin önlenmesi ve kontrol alınması konusunda bir taahhüt içermesi
- İlgili tüm çevre mevzuatı ve yönetmeliklerine ve kuruluşun taahhüt ettiği diğer gerekliliklere uyulması konusunda bir taahhüt içermesi
- Çevresel amaç ve hedeflerin belirlenmesi ve değerlendirilmesi için bir çerçeve sağlaması
- Yazılı hale getirilerek tüm çalışanlara iletilmesi
- Kamuya ve ilgili tüm taraflara sunulması.

(b) Planlama, yani:

- Çevre üzerinde önemli etkiye sahip olan ya da olabilecek faaliyetleri belirlemek ve bu bilgileri güncel tutmak amacıyla tesisin çevresel boyutlarını tanımlaya yönelik prosedürler
- Kuruluşun taahhüt ettiği ve yürüttüğü faaliyetler için geçerli çevresel boyutlar için geçerli olan yasal ve diğer şartların tanımlanması ve bunlara erişilmesine yönelik prosedürler
- Yasal ve diğer şartlar ve ilgili tarafların görüşleri dikkate alınarak, çevresel amaç ve hedeflerin belirlenmesi ve yazılı olarak kayıt altına alınarak gözden geçirilmesi
- İlgili her bir işlev ve seviyede amaç ve hedeflere ulaşılması konusundaki sorumluluğun belirlenmesi ve bu amaç ve hedeflere ulaşma yolları ve zaman çizelgelerini kapsayan bir çevre yönetimi programının oluşturulması ve düzenli olarak güncellenmesi.

(c) Prosedürlerin uygulanması ve kullanılması

Prosedürlerin öğrenilmesi, anlaşılması ve bu prosedürlere uyulmasını sağlayacak sistemlerin bulunması gerekir, dolayısıyla etkin bir çevre yönetimi şunları kapsar:

- (i) Yapı ve sorumluluk
 - Roller, sorumluluklar ve yetkilerin tanımlanması, belgelenmesi ve aktarılması, belli bir yönetim temsilcisinin görevlendirilmesi
 - İnsan kaynakları ve özel beceriler, teknoloji ve finansal kaynaklar dahil olmak üzere, çevre yönetimi sisteminin uygulanması ve kontrolü için gerekli kaynakların temini.

(ii) Eğitim, farkındalık ve yeterlilik

- Eğitim ihtiyaçları belirlenerek çalışmaları yürütülen faaliyetlerin çevre üzerindeki etkilerini önemli ölçüde etkileyen tüm personelin gerekli eğitimi almasının sağlanması.

(iii) İletişim

- Tesisin çeşitli seviyeleri ve işlevleri arasındaki dahili iletişimin sağlanmasına yönelik prosedürlerin yanı sıra ilgili harici taraflarla diyalogun sağlanmasını destekleyen prosedürler ve ilgili harici taraflardan gelen bildirimlerin alınması, belgelenmesi ve makul olduğu durumlarda bunlara yanıt verilmesine yönelik prosedürlerinin hazırlanması ve devamlılığının sağlanması.

(iv) Çalışanların katılımı

- Kitap önerisi sistemi veya proje bazlı grup çalışmaları ya da çevre komiteleri gibi uygun katılım formları uygulanarak yüksek çevresel performans düzeyine ulaşmanın hedeflendiği süreçte çalışanların da dahil edilmesi.

(v) Dokümantasyon

- Yönetim sisteminin temel unsurlarını ve aralarındaki etkileşimi açıklamak ve ilgili dokümantasyonu yönetmek amacıyla basılı veya elektronik formatta güncel bilgiler oluşturulması ve bu bilgilerin saklanması.

(vi) Etkin proses kontrolü

- Hazırlık, yol verme, rutin işletim, kapatma ve anormal şartlar gibi her türlü işletim modunda proseslerin yeterli düzeyde kontrolünün sağlanması
- Temel performans göstergelerinin tanımlanması ve bu parametrelerin (ör. debi, basınç, sıcaklık, bileşim ve miktar) ölçümü ve kontrolünde kullanılan yöntemler
- Kök nedenleri belirlemek ve olayların tekrarlanmasını önlemek için anormal işletim koşullarının kayıt altına alınması ve analiz edilmesi (bu da kişileri suçlamak yerine nedenleri tespit etmeyi esas alan 'suçlamama' anlayışı benimsenerek sağlanabilir).

(vii) Bakım programı

- Ekipmanların teknik tanımları, normlar ve ekipmanlarda oluşan arızalar ve sonuçlarına dayalı yapılandırılmış bir bakım programı hazırlanması
- Bu bakım programının uygun kayıt tutma sistemleri ve tanı testleriyle desteklenmesi
- Bakım planlaması ve yapılması sorumluluğunun net bir şekilde dağıtılması.

(viii) Acil durumlara hazırlık ve müdahale

- Kazalar ve acil durumların oluşma olasılığı ve yapılacak müdahaleleri belirlemek ve bunlarla ilişkili çevresel etkilerin oluşmasını engellemek ve hafifletmek için gerekli prosedürlerin oluşturulması ve devamlılığının sağlanması.

(d) Kontrol ve düzeltici önlemler, yani:

(i) İzleme ve ölçme

- Çevre üzerinde önemli etkisi olabilecek işlemler ve faaliyetlerin temel özelliklerinin düzenli olarak izlenmesi ve ölçülmesine ilişkin prosedürlerin belirlenmesi ve kayıt altına alınarak devamlılığının sağlanması; bu prosedürler, performans takibi amaçlı bilgilerin kayıt altına alınması, gerekli işletim kontrolleri ve tesisin çevre amaç ve hedeflerine uygunluğu kapsamalıdır (*ayrıca Emisyonları İzlenmesi ile ilgili Referans belgeye de bakın*)
- İlgili çevre mevzuatı ve yönetmeliklere uygunluğun periyodik olarak değerlendirilmesine ilişkin prosedürlerin belirlenmesi ve kayıt altına alınarak devamlılığının sağlanması.

(ii) Düzeltici ve koruyucu önlem

- İzin şartları, diğer yasal şartlara ek olarak hedef ve amaçlara uyulmaması durumlarının ele alınması ve araştırılmasına ilişkin sorumluluk ve yetkilerin tanımlanmasıyla ilgili prosedürlerin belirlenmesi ve kayıt altına alınarak devamlılığının sağlanması, sebep olunan etkilerin hafifletilmesi ve sorunun ve karşılaşılan çevresel etkinin büyüklüğüne uygun düzeltici ve koruyucu önlemin başlatılması ve tamamlanması yönünde gerekli adımların atılması.

(iii) Kayıtlar

- Eğitim kayıtları ve denetim ve inceleme sonuçları dahil olmak üzere, anlaşılır, tanımlanabilir ve izlenebilir çevresel kayıtların tanımlanması, devamlılığının sağlanması ve düzenlenmesine ilişkin prosedürlerin belirlenmesi ve kayıt altına alınarak devamlılığının sağlanması.

(iv) Denetim

- Çalışanlar (dahili denetim) harici taraflarca (harici denetimler) adil ve tarafsız bir şekilde gerçekleştirilecek ve personelle yapılan değerlendirmeler, işletim koşulları ve ekipmanların kontrolü, kayıt ve dokümantasyonun gözden geçirilmesini kapsayan ve yazılı raporu hazırlanacak periyodik çevre yönetim sistemi denetimlerine ilişkin program ve prosedürlerin oluşturulması ve devamlılığının sağlanması; denetim kapsamı, sıklığı ve metodolojilerinin yanı sıra çevre yönetimi sisteminin planlanan düzenlemelere uygun olup olmadığını ve uygun şekilde uygulanıp devamlılığının sağlanıp sağlanmadığını belirlemek amacıyla denetimlerin yapılması ve sonuçların raporlanması konusundaki sorumluluklar ve şartları da kapsamalıdır
- Yürütülen faaliyetlerin yapısı, ölçeği ve karmaşıklığı, ilişkili çevresel etkilerin ciddiyeti, önceki denetimler ve geçmişte karşılaşılan çevresel sorunlarla karşılaştırılarak sorunların önemi ve aciliyetine bağlı olarak en fazla üç yıl aralıklarla uygun denetim veya denetim döngüsünün tamamlanması; çevre üzerindeki etkisi daha ciddi olan daha karmaşık faaliyetlerin daha sık denetlenmesi gerekir
- Denetim sonuçlarının takip edilmesini sağlayacak uygun mekanizmalar bulunmalıdır.

(v) Yasal uygunluğun periyodik olarak değerlendirilmesi

- Yürürlükteki çevre mevzuatı ve tesis için verilen çevre izinlerinin şartlarına uygunluğun gözden geçirilmesi
- Değerlendirmenin belgelenmesi.

(e) Yönetimin gözden geçirilmesi, yani:

- Üst yönetim tarafından kendisinin belirlediği aralıklarla çevre yönetimi sisteminin gözden geçirilerek uygunluğunun, yeterliliğinin ve etkinliğinin devamlılığının sağlanması
- Yönetimin bu değerlendirmeyi yapabilmesi için gerekli bilgilerin toplanmasının sağlanması
- Değerlendirmenin belgelenmesi.

(f) Düzenli olarak çevre beyanının hazırlanması:

- Çevresel amaç ve hedeflere göre tesisle elde edilen sonuçlar özellikle dikkate alınarak bir çevre bildirisinin hazırlanması. Emisyonların, atık oluşumunun ciddiyetine bağlı olarak yılda bir kez veya daha az sıklıkta düzenli olarak hazırlanır. İlgili tarafların ihtiyaç duyduğu bilgiler dikkate alınır ve kamuya sunulur (ör. elektronik yayınlar, kitaplıklar, vb.).

Bir bildiri hazırlarken işletmeci mevcut çevresel performans göstergelerini kullanarak bu seçilen göstergelerin şu özellikleri taşıdığından emin olmalıdır:

- i. Tesis performansının gerçek bir değerlendirmesini sağlaması
- ii. Anlaşılır ve net olması
- iii. Tesisin çevresel performansındaki gelişmenin değerlendirilebilmesi için yıldan yıla karşılaştırma yapılmasına imkân vermesi
- iv. Uygun şekilde sektörel, ulusal veya bölgesel kıyaslamaların yapılmasına imkân vermesi
- v. Uygun şekilde yasal şartlarla karşılaştırma yapılmasına imkân vermesi.

(g) Bir belgelendirme kuruluşu ya da harici ÇYS doğrulayıcısı tarafından validasyon:

- Yönetim sistemi, denetim prosedürü ve çevre bildirisinin akredite bir belgelendirme kuruluşu veya harici bir ÇYS doğrulayıcısı tarafından incelenip valide edilmesi, uygun şekilde yapıldığı takdirde sistemin güvenilirliğini artırır.

(h) Ömrünü doldurmuş bir tesisin devreden alınmasına ilişkin tasarım hususları

- Yeni bir tesisin tasarlanması aşamasında, ünitenin devreden alınmasının çevre üzerinde yaratacağı etki göz önünde bulundurulduğunda elde edilen sağduyu sayesinde devreden alma işlemi daha kolay, daha temiz ve daha ucuz hale getirilir
- Devreden alma işlemi, arazinin (ve yeraltı sularının) kontaminasyonu riskini taşır ve büyük miktarlarda katı atık oluşturur. Koruyucu teknikler prosese özeldir ancak genel hususlar şu şekildedir:
 - i. Yeraltındaki yapıların korunması
 - ii. Söküm işlemlerini kolaylaştıran özelliklerin bulunması
 - iii. Kolaylıkla dekontamine edilebilen yüzey bitirmelerinin seçilmesi
 - iv. Kimyasalların hapsolmasını en aza indiren ve boşaltım veya yıkamayı kolaylaştıran bir ekipman yerleşim düzeninin kullanılması
 - v. Aşamalı kapanma yapmaya imkân tanıyan esnek, kendi kendine yeten ünitelerin tasarlanması
 - vi. Mümkün olabildiğince biyobozunur ve geri dönüştürülebilen malzemelerin kullanılması.

(i) Daha temiz teknolojilerin geliştirilmesi:

- Çevrenin korunması işletmecinin yürüttüğü her türlü proses tasarım faaliyetinin taşıması gereken bir özelliktir çünkü mümkün olan en erken tasarım aşamasında uygulanmaya başlanan teknikler hem etkili hem de daha ucuz olacaktır. Ar-Ge faaliyetleri veya çalışmaları yapılarak daha temiz teknolojilerin geliştirilmesi değerlendirilebilir. Şirket içi faaliyetlere alternatif olarak, uygun durumlarda ilgili alanda diğer işletmecilerin ya da araştırma kurumlarının yürüttüğü komisyon çalışmalarına ayak uydurmayı sağlayacak düzenlemeler yapılabilir.

(j) Kıyaslama, yani:

- Enerji verimliliği ve enerji koruma faaliyetleri, girdi malzemelerinin seçilmesi, havaya salınan emisyonlar ve suya boşaltımlar, su tüketimi ve atık üretimi konularında sistematik ve düzenli sektörel, ulusal veya bölgesel nirengi noktalarıyla kıyaslamalar yapılması (örneğin Avrupa Kirletici Emisyon Kaydı, AKEK kullanılarak).

Standartlaştırılmış ve standartlaştırılmamış ÇYS'ler

Bir ÇYS, standartlaştırılmış ya da standartlaştırılmamış ('özel') bir sistem formunda olabilir. EN ISO 14001:1996 gibi uluslararası kabul görmüş ve standart olarak benimsenmiş bir sistemin uygulanması ve bu sisteme bağlı kalınması, özellikle harici doğrulama düzgün şekilde yapıldığı takdirde ÇYS'nin güvenilirliğini daha da artırabilir. EMAS, çevre bildirisi vasıtasıyla kamuyla sağlanan etkileşim sayesinde daha fazla güvenilirlik ve yürürlükteki çevre mevzuatına uygunluğun sağlanması için bir mekanizma sağlar. Ancak, standartlaştırılmamış sistemler de uygun şekilde tasarlanıp uygulandığı müddetçe prensipte eşit düzeyde etkili olabilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Bir ÇYS'nin uygulanması ve bu sisteme uyulması sayesinde işletmeci dikkatini tesisin çevresel performansına verebilir. Özellikle hem normal hem de anormal durumlar ve bunlarla ilişkili sorumluluğun çizgilerinin net bir şekilde belirtildiği çalışma prosedürlerinin devamlılığının sağlanması ve bu prosedürlere uyulması sayesinde tesisin izin şartları ve diğer çevresel amaç ve hedefleri her zaman yerine getirilebilir.

Çevre yönetimi sistemleri genel olarak tesisin çevresel performansının sürekli iyileştirilmesini sağlar. Başlangıç noktası ne kadar zayıfsa kısa dönemde o kadar önemli iyileşmeler gerçekleşmesi beklenebilir. Tesisin genel çevre performansı zaten iyiye bu sistem işletmecinin performansı yüksek seviyede tutmasına yardımcı olur.

Çapraz ortam etkileri

Çevre yönetimi teknikleri, genel çevre etkilerini ele almak üzere tasarlanmış olup EKÖK Direktifinde benimsenen yaklaşımla paralellik göstermektedir.

İşletim verileri

Özel bir bilgi bildirilmedi.

Uygulanabilirlik

Yukarıda tanımlanan unsurlar genellikle tüm EKÖK tesisleri için geçerlidir. ÇYS'nin kapsamı (yani ayrıntı düzeyi) ve yapısı (yani standartlaştırılmış veya standartlaştırılmamış) genellikle tesisin yapısı, ölçeği ve karmaşıklığı ve çevre üzerindeki olası etkilerinin aralığıyla ilişkilidir.

Ekonomi

İyi bir ÇYS getirilmesi ve devamlılığının sağlanmasının maliyet ve ekonomi açısından faydalarını kesin olarak belirlemek zordur. Aşağıda bu alanda yapılan birkaç araştırma sunulmaktadır.

Ancak, bunlar yalnızca örnek amaçlıdır ve sonuçları tamamen uymayabilir. AB'deki tüm sektörleri temsil etmeyebileceği için dikkatle ele alınmalıdır.

1999 yılında İsveç'te yapılan bir araştırma kapsamında İsveç'teki tüm 360 ISO sertifikalı ve EMAS tescilli firmalar arasında bir anket yapılmıştır. %50 yanıt oranıyla diğer hususlara ek olarak aşağıdaki sonuçlara varılmıştır:

- ÇYS uygulama ve işletim masrafları yüksektir ancak çok küçük şirketler için makuldür. Masrafların gelecekte azalması beklenmektedir
- ÇYS'nin diğer yönetim sistemleriyle yüksek düzeyde koordinasyonu ve entegrasyonunun sağlanması, maliyetleri düşürmenin bir yolu olarak görülmektedir
- Tüm çevresel amaç ve hedefler yarılandığında maliyetten tasarruf ve/veya gelir artışı sağlanarak bir yıl içinde geri ödenmiş olur
- Maliyetten en fazla tasarruf enerji, atık arıtma ve hammadde masrafları azaltılarak sağlanmıştır
- Şirketlerin çoğu, ÇYS sayesinde pazardaki konumlarını daha da sağlamlaştırdıklarını düşünmektedir. Şirketlerin üçte biri ÇYS sayesinde gelirlerinde artış olduğunu bildirmiştir.

Üye Devletlerden bazılarında tesisin sertifikası varsa daha düşük denetim ücretleri ödemektedir.

Bazı çalışmalarda³ şirketin büyüklüğü ve bir ÇYS uygulama maliyeti arasında ters orantı olduğunu göstermiştir. Yatırım sermayesi geri ödeme süresi için de benzer bir ters ilişki söz konusudur. Her iki unsur da daha büyük şirketlere kıyasla KOBİ'lerde bir ÇYS uygulanmasında maliyet-fayda ilişkisi daha az memnun edicidir.

³ E.g. Dyllick and Hamschmidt (2000, 73) quoted in Klemisch H. and R. Holger, *Umweltmanagementsysteme in kleinen und mittleren Unternehmen – Befunde bisheriger Umsetzung*, KNI Papers 01/02, January 2002, p 15; Clausen J., M. Keil and M. Jungwirth, *The State of EMAS in the EU. Eco-Management as a Tool for Sustainable Development – Literature Study*, Institute for Ecological Economy Research (Berlin) and Ecologic – Institute for International and European Environmental Policy (Berlin), 2002, p 15.

İsveç'te yapılan çalışmaya göre, ISO 14001 standardının ortalama kurulum ve işletim maliyeti şu şekilde değişiklik göstermektedir:

- 1 ila 49 çalışanı olan bir şirket için: ÇYS'nin kurulması için 64000 CHF (44000 EURO) ve yıllık işletimi için 16000 CHF (11000 EURO)
- 250'den fazla çalışanı olan bir endüstriyel tesis için: ÇYS'nin kurulması için 367000 CHF (252000 EURO) ve yıllık işletimi için 155000 CHF (106000 EURO).

Bu ortalama rakamlar bir endüstriyel tesis için gerçek maliyeti temsil etmeyebilir çünkü maliyet pek çok önemli faktöre (kirleticiler, enerji tüketimi, vb.) ve araştırılan sorunların karmaşıklığına fazlasıyla bağlıdır.

Yakın zaman önce Almanya'da yapılan bir çalışma (Schaltegger, Stefan ve Wagner, Marcus, *Umweltmanagement in deutschen Unternehmen - der aktuelle Stand der Praxis*, Şubat 2002, s. 106) farklı partiler için aşağıdaki EMAS maliyetlerinin oluştuğunu göstermiştir. Bu rakamların yukarıda verilen İsveç'te yapılan çalışmada belirtilen rakamların çok daha altında olduğu göz önünde bulundurulmalıdır. Bu da bir ÇYS'nin maliyetini belirlemenin ne kadar zor olduğunun bir kanıtıdır.

Kurulum maliyetleri (EUR):

Minimum- 18750
Maksimum- 75000
Ortalama - 50000

Validasyon maliyetleri (EUR):

Minimum- 5000
Maksimum- 12500
Ortalama- 6000

Alman Girişimciler Enstitüsü tarafından yapılan bir çalışmada (Unternehmerinstitut/Arbeitsgemeinschaft Selbständiger Unternehmer UNI/ASU, 1997, *Umweltmanagementbefragung - Öko-Audit in der mittelständischen Praxis - Evaluierung und Ansätze für eine Effizienzsteigerung von Umweltmanagementsystemen in der Praxis*, Bonn.) EMAS için ulaşılan yıllık ortalama tasarruf ve ortalama geri ödeme süresi hakkında bilgiler sunulmaktadır. Örneğin, 80000 EUR tutarındaki uygulama maliyetleri için yıllık 50000 EUR tutarında ortalama tasarruf elde edildiği tespit edilmiş olup yaklaşık bir buçuk yıl gibi bir geri ödeme süresine tekabül etmektedir.

Sistem doğrulamasıyla ilişkili harici giderler Uluslararası Akreditasyon Forumu tarafından hazırlanan rehberde göre tahmin edilebilir (<http://www.iaf.nu>).

Uygulama için itici güçler

Çevre yönetim sistemleri pek çok avantaj sağlayabilir, örneğin:

- Şirketin çevresel boyutları hakkında daha iyi bir içgörü
- Kararların alınmasında daha sağlam bir temel
- Personelin motivasyonunun iyileştirilmesi
- İşletim maliyetinin düşürülmesi ve ürün kalitesinin artırılması yönünde ek fırsatlar
- Çevresel performansın iyileştirilmesi
- Şirket imajının iyileştirilmesi
- Yükümlülük, sigorta ve uyumsuzluk maliyetlerinin azaltılması
- Çalışanlar, müşteriler ve yatırımcılar bakımından çekiciliğin artması
- Düzenleyici kuruluşların daha fazla güveni kazanılarak yasal denetimin azaltılması
- Çevresel gruplarla ilişkilerin iyileştirilmesi.

Örnek tesisler

Yukarıdaki (a) ila (e) maddelerinde anlatılan özellikler, EN ISO 14001:1996 standardı ve Avrupa Komitesi Eko-Yönetim ve Denetim Programı (EMAS) unsurları, (f) ila (g) arasındakiler ise EMAS'a özel özelliklerdir. Bu iki standartlaştırılmış sistem, bazı EKÖK tesisleri için geçerlidir. Örneğin, AB kimyasal ve kimyasal ürünler endüstrisinde faaliyet gösteren 357 kuruluş (NACE kod 24), 2002 yılının temmuz ayında EMAS'a kayıtlı olup çoğunda EKÖK tesisleri işletilmektedir.

BK'da, İngiltere ve Galler Çevre Ajansı 2001 yılında IPC (EKÖK'ün ilk hali) denetimine tabi tesisler arasında bir anket gerçekleştirmiştir. Bu ankete göre cevaplayanların %32'si ISO 14001 sertifikasına (tüm IPC tesislerinin %21'ine tekabül etmektedir) sahip, %7'si ise EMAS'a kayıtlıydı. BK'da yürütülen tüm çimento faaliyetleri (yaklaşık 20) ISO 14001 sertifikasına sahip ve çoğu EMAS'a kayıtlıdır. IPC ruhsatlarında bir ÇYS'nin kurulmasının (standartlaştırılmış yapıda olmak zorunda değildir) şart koşulduğu İrlanda'da, yaklaşık 500 civarındaki ruhsatlı tesisin tahminen 100'ü ISO 14001 standardına uygun bir ÇYS kurmuş, kalan 400'ünde ise standartlaştırılmamış bir ÇYS bulunmaktadır.

Referans literatür

(Avrupa Parlamentosu ve Konseyinin (AT) 761/2001 Sayılı, kuruluşların gönüllü olarak Topluluk Eko-Yönetim ve Denetim Programına (EMAS) katılmalarına izin verilmesi hakkındaki Yönetmelik, OJ L 114, 24/4/2001, http://europa.eu.int/comm/environment/emas/index_en.htm) (EN ISO 14001:1996, <http://www.iso.ch/iso/en/iso9000-14000/iso14000/iso14000index.html>; <http://www.tc207.org>)

8.10 Çevre Yönetimi İçin Mevcut En İyi Teknikler

Bazı çevre yönetim teknikleri MET olarak belirlenmiştir. ÇYS'nin kapsamı (yani ayrıntı düzeyi) ve yapısı (yani standartlaştırılmış veya standartlaştırılmamış) genellikle tesisin yapısı, ölçeği ve karmaşıklığı ve çevre üzerindeki olası etkilerinin aralığıyla ilişkilidir.

MET, duruma göre uygun şekilde aşağıdaki özellikleri taşıyan bir Çevre Yönetim Sistemi (ÇYS) uygulanması ve bu sisteme uygunluğun sürdürülmesidir:

- Üst yönetim tarafından tesis için bir çevre politikasının tanımlanması (ÇYS'nin diğer özelliklerinin de başarılı bir şekilde uygulanabilmesi için gerekli ön koşul, üst yönetimin gerekli taahhüdü vermesidir)
- Planlama ve gerekli prosedürlerin oluşturulması
- Özellikle aşağıdaki noktalara dikkat edilerek prosedürlerin uygulanması
 - Yapı ve sorumluluk
 - Eğitim, farkındalık ve yeterlilik
 - İletişim
 - Çalışanların katılımı
 - Dokümantasyon
 - Etkin proses kontrolü
 - Bakım programı
 - Acil durumlara hazırlık ve müdahale
 - Çevre mevzuatına uygunluğun korunması.
- Özellikle aşağıdaki noktalara dikkat edilerek performansın kontrol edilmesi ve düzeltici önlemlerin uygulanması
 - İzleme ve ölçme (ayrıca Emisyonların İzlenmesi hakkındaki Referans belgeye de bakın)
 - Düzeltici ve koruyucu önlem
 - Kayıtların tutulması
 - Çevre yönetim sisteminin planlanan düzenlemelere uygun olup olmadığının ve doğru şekilde uygulanıp devamlılığının sağlanıp sağlanmadığının belirlenmesi amacıyla bağımsız (uygulanabilir ise) dahili denetim yapılması.
- Üst yönetim tarafından gözden geçirilmesi.

Yukarıdaki özellikleri tamamlayıcı üç destekleyici önlem daha sayılabilir. Ancak, bu özelliklerin olmaması genellikle MET açısından uygunsuz kabul edilmez. Bu üç ek adım şunlardır:

- Yönetim sistemi ve denetim prosedürünün akredite bir belgelendirme kuruluşu veya harici bir ÇYS doğrulayıcısı tarafından incelenip valide edilmesi
- Çevresel amaç ve hedeflere ve uygun ise sektördeki nirengi noktalarıyla yıldan yıla karşılaştırma yapmaya imkân tanıyacak, tesisin tüm önemli çevresel boyutlarını tanımlayan bir çevre bildirisinin düzenli olarak hazırlanması ve yayınlanması (ve mümkünse harici validasyonu)
- EMAS ve EN ISO 14001:1996 gibi uluslararası kabul görmüş gönüllü bir sistemin uygulanması ve sisteme uygunluğun sürdürülmesi. Bu gönüllü adım uygulanarak ÇYS'nin güvenilirliği artırılabilir. Özellikle yukarıda bahsedilen özelliklerin tamamını bünyesinde barındıran EMAS, güvenilirliği daha da artırılabilir. Ancak, standartlaştırılmamış sistemler de uygun şekilde tasarlanıp uygulandığı müddetçe prensipte eşit düzeyde etkili olabilir.

LVIC-S endüstrisine özel olarak ÇYS'nin sahip olabileceği aşağıdaki özellikler de dikkate alınmalıdır:

- Yeni bir tesisin tasarlanması aşamasında, ünitenin devreden alınmasının çevre üzerinde yaratacağı etki
- Daha temiz teknolojilerin geliştirilmesi
- Uygulanabilir ise Enerji verimliliği ve enerji koruma faaliyetleri, girdi malzemelerinin seçilmesi, havaya salınan emisyonlar ve suya boşaltımlar, su tüketimi ve atık üretimi konularında düzenli sektörel, ulusal veya bölgesel nirengi noktalarıyla kıyaslamalar yapılması.

LVIC-S endüstrisinde bu MET ile bir ölçüde ilgili olan iyi çevre uygulamaları (GEP) hakkında daha fazla bilgi edinmek için bkz. Ek 3 (Bölüm 11.3).

9 LVIC-S ENDÜSTRİSİNDE YENİ GELİŞTİRİLEN TEKNİKLER

9.1 Giriş

LVIC-S endüstrisi çoğu zaman iyi bilinen teknolojiler için sınırlı değişiklik olanağı sunan ancak yine de çevrenin korunması için uygulanan ve kullanılan birim işlemlerinde değişiklik yapmak için bir dereceye kadar serbestlik derecesine sahip nispeten daha eski proses ve tesislerle karakterize edilir. TÇG'nin bu belgeyi hazırlarken sunduğu prosesle ilgili materyallerde LVIC-S endüstrisinde Yeni Geliştirilen Teknikler hakkında az miktarda bilgi olması da bunu bir şekilde doğrulamıştır.

AB seviyesinde yürütülen araştırma faaliyetlerini gösteren ve her programa göre (ör. 'Büyüme', 'Enerji ve Çevre' programı, vb.) arama yapılabilen CORDIS Proje Veritabanı internet sitesinden, <http://www.cordis.lu/fp5/projects.htm>, bu belgeyle çeşitli derecelerde ilgili olabilecek, Avrupa'da yapılan çeşitli araştırma faaliyetleri hakkında daha fazla bilgiye ulaşılabilir.

Bu belgede LVIC-S endüstrisindeki potansiyel gelişmelerle ilgili tüm AB araştırma programları ve internet sitesi bağlantılarını vermek mümkün olmasa da yukarıda verilen bağlantı, MET-Ref kullanıcısı için değerli bir kaynaktır çünkü AB araştırma 5. Çerçeve Programı ve AB-25 ülkelerindeki LVIC-S endüstri sektöründe kaydedilen teknik ilerleme ve yeni geliştirilmekte olan teknikler hakkındaki bilgilere ek erişim imkânı sunmaktadır.

9.2 Soda külü

Solvay prosesine dayalı soda külü üretiminde herhangi bir yeni geliştirilen teknik bildirilmemiştir ancak dünya genelinde soda külü üretiminde yapılan iyileştirmeler göz önünde bulundurulduğunda [76, İnorganik Sanayi Birliği, 1977], [91, Takuji Miyata, 1983], AB-25 ülkelerinde olanaklar dahilinde gelişmekte olan iki yeni teknik aşağıda anlatılmaktadır.

Kireçtaşı dışında, sodyum klorürlü su, soda külü üretiminde kullanılan ana hammaddedir ancak reaksiyonların kimyasal dengelerine bağlı olarak ham tuzun kullanım oranı nispeten düşüktür (Na kullanım oranı yaklaşık yüzde 70) ve tuzlu sudaki su içeriği çoğunlukla distilasyon ünitesinden gelen atık su olarak bertaraf edilmektedir. Distilasyon ünitesinden bir ton soda başına çeşitli tuz ve askıda katı madde içeren yaklaşık 10 m³ atık su çevreye salınmaktadır [33, CEFIC-ESAPA, 2004].

Avrupa soda külü endüstrisinde, Solvay prosesinde proses verimi ve tesisin işletilebilirliğini artırmaya odaklı çeşitli iyileştirmeler test edilmiş ve endüstriyel ölçekte başarıyla uygulanmıştır [53, EIPPCB, 2004].

Aşağıda Solvay soda külü prosesinde yapılabilecek iki iyileştirme anlatılmaktadır, bunlar:

- Soda külü üretiminde amonyak prosesinden çıkan fazla CO₂'in kullanılması
- Soda külü tesisinde karbonlaştırma bölümünde yapılan yenilikler.

9.2.1 Soda külü tesisinin amonyak tesisiyle birleştirilmesi

Amonyak tesisinin ardıl üre tesisine entegre edilmediği durumlarda bu azot gübre komplekslerinde üretilen her 1 ton amonyak başına %99 saflıkta 1,25 ton CO₂ atmosfere salınmaktadır (bu sonucunda CO₂ tüketilmediği takdirde atmosfere salınmaktadır). Soda külü üretiminde amonyak prosesinden çıkan fazla CO₂'nin kullanılması tercih edilebilir bir seçenek olsa da bunun gerçekleştirilebilmesi bir soda külü tesisindeki distilasyon için gerekli kireç dengesinin kurulabilmesi için bunların amonyak (ardıl üre olmadan) ve soda külünün yakınlarda üretildiği ve ek ucuz kireç kaynağının mevcut olduğu Avrupa'daki yerlerde mümkündür.

Bu yeniliğin AB-25 bölgesindeki soda külü üretimi üzerindeki etkisi oldukça sınırlı kalabilir ancak en azından Avrupa'daki soda külü endüstrisindeki malzeme ve enerji verimi iyileştirilerek atmosfere salınan karbondioksit emisyonları azaltılmış olacaktır.

Örnek tesisler: Hindistan, Haldia'daki soda külü tesisi [76, İnorganik Sanayi Birliği, 1977]. Ayrıca aşağıdaki Bölüm 9.2.2'ye bakın.

9.2.2 Soda külü tesisinde karbonlaştırma bölümünde yapılan yenilikler

CO₂ gazının amonyaklı tuzlu suda absorbe edilip sodyum bikarbonat elde edilen karbonlaştırma bölümü, ana bölümlerden biri olup soda külü prosesinin genel performansını doğrudan etkilemektedir. Bu işlem karbonlaştırma sütunlarında (kuleler) gerçekleştirilmektedir. Sodyum bikarbonatın çökmesi, likör tarafındaki sütunun içindeki soğutma yüzeylerinin üzerinde kireç oluşturarak ısı transferini önemli ölçüde azaltır. Sonuç olarak, kirecin giderilmesi için çok sayıda karbonlaştırma kulesinin dönüşümlü olarak kullanılması gerekir; ayrıca bkz. Bölüm 2.4.1.

Soğutma yüzeylerinin amonyaklı tuzlu su ile kireçten arındırılması işlemi prosesin ayrılmaz bir parçası olup proses likörü çöktürme sütunlarına girmeden önce bir ön karbonlaştırma işlevi görür.

1983 yılında, Asahi Glass, Japonya, Kitakyushu ve Chiba'daki soda külü tesislerinde, karbonlaştırma kulesi başına günde 250 ton soda külü üretim kapasitesine sahip yeni tipte bir karbonatörün faaliyette olduğunu bildirdi [91, Takuji Miyata, 1983].

Konvansiyonel Solvey karbonlaştırma kulesiyle karşılaştırıldığında, Japonya'daki soda külü tesislerinde tek ürünün soda külü olduğu, 'Yeni Asahi mono üretim proses yöntemi' adı altında aşağıdaki iyileştirmelerin yapıldığı öne sürülmektedir:

- Kule 8 aydan uzun bir süre kesintisiz olarak çalıştırılabilmektedir
- Soğutucuların performansı stabil hale getirilmiş olup kulenin çalışması otomatik bir sistemle kontrol edilmektedir
- Soğutucuların U (genel ısı transferi katsayısı) değerinin Solvay kulesindeki değerin beş katı gibi yüksek bir değer olduğu öne sürülmektedir. Diğer iyileştirmelerle birlikte soğutucuların ısı transfer alanının yaklaşık onda birine düşürüldüğü öne sürülmektedir
- Kule yapısı sadeleştirilmiş ve reçine kaplı karbon çeliği kullanılmıştır; Torrelavega soda külü tesisinde yapılan iyileştirmelere de bakın [53, EIPPCB, 2004]
- Kulede dikkat çekici genişletmeler yapılmış ve ekipman giderleri ciddi ölçüde azaltılmıştır. Ayrıca, karbonlaştırma kulesi başına günlük kapasitenin 500 ton soda külüne çıkarılabileceği öne sürülmüştür.

Bu tekniğin uygulanması aşağıdaki etkileri sağlayabilir:

- Karbonlaştırma bölümündeki verimin artmasıyla (hem CO₂ absorpsiyonu hem de ham NaHCO₃ çöktürme bölgelerindeki kütle ve ısı transferi ne kadar iyi olursa CO₂ absorpsiyon oranı da o kadar yüksek olur ve karbonlaştırma sütununda optimum sıcaklık profili oluşur), tüm bir soda külü tesisinin performansı da iyileşecek, böylece soda külü üretiminin çevre üzerindeki etkisi azaltılmış olacaktır
- Çöken ham sodyum bikarbonat kristallerinin boyut ve şekilleri daha tekdüze olduğundan kristallerin özellikleri daha öngörülebilir hale gelmiş, bu sayede ham sodyum bikarbonat santrifüjü adı verilen enerji tasarruf tekniğinin uygulanmasına olanak sağlayabilir; bkz. Bölüm 2.4.5
- Bir soda külü tesisindeki ekipmanların yerleşim düzeni sadeleştirilerek bu soda külü tesisindeki işletim esnekliği artırılabilecek ve bu sayede soda külü üretiminin çevre üzerindeki etkisinin azaltılmasına katkı sağlanacaktır
- Soda külü imalatı maliyetinin azalması.

Şu anda kullanılan ve sık sık çevrilip temizlenmesi gereken karbonlaştırma sütunlarının aksine, bu yeni teknikte hiçbir yan etkiyle, dezavantajla ya da çevresel sorunla karşılaşılması öngörülmemektedir. Halihazırdaki soda külü tesislerinin yerleşim planına yeni karbonlaştırma sütunlarının eklenebilmesi için yeterli alan olduğu müddetçe Avrupa'daki tüm üreticiler bu tekniği uygulayabilir. Kireç gereksinimleri de göz önünde bulundurularak genel CO₂ dengesinin yeniden ayarlanması gerekecektir.

Örnek tesisler:

Japonya, Chiba ve Kitakyushu'daki soda külü tesisleri [91, Takuji Miyata, 1983] ancak iki tesis ardı ardına kapanmıştır [85, EIPPCB, 2004-2005].

Referans literatür:

[33, CEFIC-ESAPA, 2004], [41, Solvay S.A., 2003], [39, S. Leszczynski ve ark., 1978], [53, EIPPCB, 2004], [91, Takuji Miyata, 1983].

9.3 Titanyum dioksit

YDD çalışmasında enerji ve su tüketimi, tesisin yatışkın koşullarda işletilmesi ve beraber ürün geliştirme alanlarında gelecekte çevre açısından optimum maliyet-fayda oranları elde edilebileceği belirtiliyor olsa da Avrupa'daki titanyum dioksit endüstrisindeki mevcut görüş, genel anlamda klorür veya sülfat prosesi için geliştirme aşamasında olduğu bildirilen kayda değer bir yeni kirlilik önleme ve kontrol tekniği bulunmadığı yönündedir [20, CEFIC-TDMA, 2004].

3. Bölümde anlatılan klorür ve sülfat prosesleri dışında, dünyada büyük endüstriyel ölçekte titanyum dioksit imalatında kullanılan başka bir proses bulunmamaktadır [20, CEFIC-TDMA, 2004]. Pilot ölçekte denenmiş alternatif bir prosesin anlatıldığı bir ABD patenti aşağıda değerlendirilecektir.

Mevcut TiO₂ endüstrisinin son 40 yılında kaydedilen temel gelişim, üretim süresi, enerji kullanımı, malzeme verimini artırmak ve çevresel yükü hafifletmek gibi amaçlarla sadece belirli proses ekipmanlarında yapılan gelişmelerdir. TiO₂ endüstrisinin çok rekabetçi yapısı nedeniyle üreticiler arasındaki teknik bilgi paylaşımı çok sınırlıdır. Sermaye maliyetlerinin yüksek olması ve ürün kalitesini etkileme riski olması nedeniyle, pilot ile endüstriyel tesisin hayata geçirilmesi arasındaki proje süresi ciddi anlamda uzun olabilmektedir.

9.3.1 Klorür prosesi

Temel proses son 20 yılda önemli bir değişikliğe uğramamıştır; yapılan geliştirmeler ise bir tesisteki prosesin her bir aşamasında ekipmanların güvenilirliğinin artırılması, enerji kullanımının ve verimliliğin optimize edilmesine odaklıdır. Basınçlı oksitleme ile geri dönüşüm öncesinde tetraklorürdeki klorun absorpsiyonu-desorpsiyonu adımı ortadan kaldırılarak tetraklorür envanterinin azaltılması ve enerji kullanımında büyük bir azalma elde edilmesi (%20) yönünde olumlu etki görülmüştür.

9.3.2 Sülfat prosesi

Sülfat prosesi, esas olarak kesikli bir işlemdir ve yıllar içinde manuel görevlerin ortadan kaldırılması, tesisin verimliliğinin artırılması hem enerji gereksinimleri hem de çevresel etkinin azaltılması amacıyla prosesi sadeleştirme amaçlı alternatif teknikler ve ekipmanlar denenmiştir.

9.3.2.1 Sürekli parçalama

Sürekli parçalama prosesinde ilmenitle çalışılır ancak kalma süresi çok daha düşük, reaksiyon sıcaklığı da düşük olduğundan verimde %3 ila 4 oranında azalma oluşmaktadır. Reaksiyon için daha yüksek sıcaklıklar ve daha uzun kalma sürelerine ihtiyaç olduğundan TiO_2 içeriği yüksek olan (cüruf) cevherlere uygulanamaz.

9.3.2.2 Akışkan yataklı kalsinasyon

Alüminyum için geliştirilen bu teknik, prosesi daha enerji verimli hale getirmekte ve verimliliği anlamlı derecede artırmaktadır. Huntsman Tioxide firması, 1980'li yılların sonlarında üreticilerle birlikte pilot ölçeğe (5 kg/sa) deneyler gerçekleştirmiştir. Bu deneylerde, temel kalite şartı olan doğru kristal boyutu dağılımı hiçbir zaman elde edilememiştir.

9.3.2.3 Liç öncesi ve liç sonrası güçlü ve zayıf asit süzüntülerinin ozmosu

Sülfürik asidin yeniden yoğunlaştırılması proseslerindeki zorluklar, metal sülfatlarının %70'lik asitten ayrılması ve magnezyum ve krom gibi geri dönüşüm döngüsünde birikme yapabilen bazı metallerin kısmi çözünürlüğü şeklindedir. 1980'li yıllarda, asit yeniden yoğunlaştırılmadan önce metal tuzlarını uzaklaştırmak amacıyla ozmos tekniği denenmiştir (Millenium Rhone Poulenc). Membranlarda asitteki ince TiO_2 partiküller sebebiyle kirlenme sorunlarıyla karşılaşmıştır. Bir sıvı çözeltide nötrleştirilmesi gereken metal tuzları hala bulunmaktadır. Safılaştırılmış asidin gücü TiO_2 prosesinde doğrudan geri dönüşüm için hala düşük kalmıştır. Bu proses, Avrupa'daki TiO_2 proseslerinde kullanılmakta olan proseslere göre herhangi bir avantaj sağlamamıştır ve endüstriyel ölçekte geliştirilmemiştir.

9.3.2.4 Güçlü ve zayıf asit filtratlarından solventle sülfat metallerinin ekstraksiyonu

Organik solventler kullanılarak metal tuzlarının ekstraksiyonu, hem temiz demir veya ferrik sülfat çözeltilerinin hem de temiz sülfürik asidin rejenerasyonu amacıyla yürütülen patent ve geliştirme çalışmaları mevcuttur. Bunun sonucunda genellikle büyük solvent envanterleri ortaya çıkmaktadır çünkü asit TiO_2 prosesine gönderilmek amacıyla geri dönüşüm için fazla zayıf kalmakta ve asidin yeniden yoğunlaştırılması aşamasına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu tekniklerin hiçbirisi endüstriyel ölçekte geliştirilmemiştir.

9.3.2.5 Sulu çözeltiden solventle $TiOSO_4$ ve $TiCl_4$ ekstraksiyonu

Bu konuda sayısız detaylı patent bulunmaktadır. Burada hidroliz öncesinde metal safsızlıkların uzaklaştırılması prensibi benimsenir; cevher, sülfürik asit veya hidroklorik asitle reaksiyona girer. Prosesin parçalamadan kristalizasyona kadar olan ilk bölümü sülfat prosesine benzer, daha sonra $Fe^{2/3+}$ ve diğer metal iyonlarını uzaklaştırmak için iki veya üç organik ekstraksiyon adımı gerçekleştirilir. Ekstraktant, aromatik hidrokarbonlar içinde çözünmüş bir organik fosforlu bileşik olabilir. Diğer metaller, aminlerle ekstrakte edilebilir. Hidrolizden kalsinasyona kadarki adımlarda sülfat prosesi teknolojisi kullanılabilir. Klorür iyonları kullanıldığında daha iyi ekstraksiyon oranları elde edilmektedir. Proseste kullanılan likörlerin konsantrasyonu, sülfat prosesinde kullanılanlara benzer ancak rejenere edilen asidin yine de yeniden yoğunlaştırılması gerekir.

Organik madde-su oranları 4 civarında olduğundan, yeni bir tesisin ekipmanlarının boyutunu ve dolayısıyla sermaye giderlerini düşürmek için çok az bir alan mevcuttur. Demir sülfat ve metal tuzları şeklindeki beraber ürünler, sülfat prosesinde elde edilenlerle aynı miktardadır. Bu prosesin ticari ölçekte bir TiO_2 tesisi (yılda 50 kt kapasite) şeklinde tamamen geliştirilebilmesi için birkaç yıllık çalışma yapılması gerekmektedir ve büyük bir finansal risk taşımaktadır.

9.3.2.6 Hidrometalurjik proses- TiOSO_4 ve TiCl_4 çözeltilerinin hidrolizi

Literatürde bir patente yer alan bu proses, çözelti tamamen buharlaştırılarak gerçekleştirilir, kuru ürün daha sonra kalsinasyon aşamasına gönderilir. Burada asıl amaçlanan daha iyi bir kristal boyut dağılımına sahip bir ürün üretmektir. Hidrolizden önce metal safsızlıkların (Fe, Cr, V) besleme liköründen uzaklaştırılması gerektiğinden, bu teknolojinin mevcut sülfat prosesinden çıkan likörler kullanılarak uygulanması mümkün görünmemektedir. Bir diğer seçenek de yukarıdaki 9.3.2.5. Bölümde anlatılan solventle ekstraksiyon prosesiyle birleştirmek olabilir. Klorür prosesinden çıkan saf tetraklorür de kullanılabilir ancak tetraklorürün suda seyreltilmesi, oksitleme ünitesi yerine buharlaştırma ünitesi ve kalsinatör konulması gerekecektir. Ticari TiO_2 imalatı için klorür ve sülfat prosesleri için geçerli Yeni Geliştirilen Teknikler grubuna bu teknolojinin dahil edilmesini haklı çıkarak net ekonomik veya çevresel avantaj bulunmamaktadır. Ancak, bu teknoloji, özel uygulamalarda kullanılan TiO_2 çeşitlerinin imalatında kullanılabilir.

9.3.3 Klorür ve sülfat prosesi bitirme tesisleri

TiO_2 bitirme teknolojisi her iki proseste de kullanılmaktadır. Çevre üzerindeki başlıca etkisi, kuru öğütmeden çıkan toz ve kaplama sonrası süzüntülerdeki katılardır. Üretilen maddenin kalitesine bağlı olarak öğütme işleminde kullanılan enerji nispeten yüksek olabilmektedir.

Bu enerjinin büyük bir kısmı prosesin orta basınçlı buhar kullanılan akışkan enerjili değirmeninin yer aldığı son aşamasında kullanılmaktadır. İşlem verimini düşürdüğü için gizli ısı kullanılmamaktadır ancak ısının bir kısmının prosesteki likörleri önden ısıtmak için geri kazanılmasını sağlayan bir iyileşme uygulanmaktadır [20, CEFIC-TDMA, 2004]. Titanyum dioksit pigmentini öğütmek için buhar yerine havanın kullanıldığı ekipmanlar piyasada mevcuttur.

Hava mikronizasyonu: soğuk ve sıcak hava kullanan çeşitli tedarikçilerle deneyler gerçekleştirilmiştir. Öncelikle gaz hızlarının düşük olması sebebiyle değirmenlerin hiçbirinde yüksek hava/pigment oranı kullanılsa dahi istenen seviyede TiO_2 pigmenti kalitesine ulaşılamamıştır.

9.3.4 Yeni ürünler ve beraber ürünler

Ürün ve beraber ürünlerin geliştirilmesi, özellikle çevresel faydalar sağlamak üzere yeni ürünler ve beraber ürünler tasarlanıyorsa TiO_2 imalat prosesinde çevresel iyileştirmenin sürdürülmesi bakımından çok önem taşıyan bir alandır.

9.3.4.1 Ara titanyum oksihidrat

Ara titanyum oksihidrat, elektrik santralindeki çıkış gazlarından NO_x 'in uzaklaştırılmasında katalizör olarak ya da dayanıklı organik poliklorlu hidrokarbonların daha az zehirli bileşiklere ayrılmasında fotokatalizör olarak çevresel uygulamalarda kullanılabilir.

9.3.4.2 Demir sülfat

Demir sülfat [59, CEFIC-TDMA, 2004], belediye su arıtma tesislerinde fosforu uzaklaştırmak için günden güne daha da yaygın olarak kullanılmaktadır. İçme suyu arıtmasında demir sülfat bazlı ürünlerin kullanımını yaygınlaştırmak amacıyla yeni demir bazlı ürünler piyasaya sürülmüştür. Çimento endüstrisinde, bazı tehlikeli maddelerin ve müstahzarların pazarlanması ve kullanımına ilişkin kısıtlamalara ilişkin 76/769/EEC sayılı Konsey Direktifinin yakın zaman önce yürürlüğe giren 26. kez tadil edilmiş şekline dayanan ve oldukça hızlı büyüme gösteren bir demir sülfat kullanım alanı bulunmaktadır.

9.4 Karbon siyahı

9.4.1 Genel bakış – yeni geliştirilen teknikler/gelecekte yapılacak gelişmeler

Günümüzdeki karbon siyahı endüstrisi, karbon-hidrojen oranı yüksek ve aromatik içeriği yüksek petrokimya ve karbokimya hammaddelerinin bulunabilirliğine fazlasıyla bağlıdır. Bu hammaddeler, en yüksek verimi sağlamak ve ürün özelliklerini olumlu etkilemektedir. Yaygın olarak kullanılan hammadde türleri, rafinerilerden çıkan FCC (Akışkan Yataklı Parçalayıcılar) artıkları, buharlı parçalayıcılardan çıkan nafta parçalayıcı yağı ve kömür katranı işleme tesislerinden çıkan kömür katranı distilatlarıdır. Bu hammaddeler, yukarıda bahsedilen proseslerden çıkan 'ağır bileşikler' olup saf karbo- veya petrokimya hammaddeleriyle kıyaslandığında birikmiş kükürt ve/veya azot seviyeleriyle ilişkilidir. Bu hammaddeleri işlediği için karbon siyahı endüstrisi kaçınılmaz olarak önemli miktarlarda SO_x ve NO_x emisyonu yaymaktadır [47, InfoMil, 2002].

Makro-ekonomik açıdan bakıldığında, karbon siyahı endüstrisinin başlangıcında bu safsızlıkların uzaklaştırılması cazip görülebilir. En ilginç seçenek ise rafinerideki ağır petrol fraksiyonlarının hidrojenlenmesidir. Şu anda trend haline gelen kükürt içeriği düşük otomobil yakıtları (oto yağ programı), FCC hammaddelerinin hidrojenlenmesi de dahil olmak üzere Avrupa'daki rafinerilerde hidrojenleme uygulamalarının artış göstermesine neden olmuştur. Bu trend, normal petrokimya karbon siyahı hammaddelerinin kükürt ve azot içeriğinin düşürülmesiyle sonuçlanabilir [47, InfoMil, 2002].

Karbon siyahı üreticileri açısından hidrojenlenmiş yakıtların dezavantajı, hidrojenleme seviyesi arttıkça aromatik içeriğin azalmasıdır. Ayrıca, saf hidrojen tüketimi nedeniyle hidrojenleme maliyetli ve çok enerji tüketen bir süreçtir. Bu da muhtemelen hammadde fiyatlarına yansımaktadır. Ancak, rafinerinin büyük ölçekte işletilmesi ve düşük kükürtlü yakıtların kendiliğinden gelişimi nedeniyle, gelecekte artık gazların boru sonu teknikleriyle arıtılmasıyla kıyaslandığında hidrojenlenmiş hammaddelerin satın alınması ekonomik açıdan makul hale gelebilir.

Karbon siyahı endüstrisi, çoğu karbon siyahı çeşidi için dünya çapında bir pazarda işletilmektedir. Avrupa'daki üreticiler, Avrupa dışında sadece standart çeşitler değil, aynı zamanda çok daha yüksek kalitedeki çeşitlerde rekabetle karşı karşıya kalmaktadır. Şirketler, günden güne artan bu rekabetle maliyet düşürücü programlar uygulayarak, işletmelerini düşük maliyetli ülkelere taşıyarak, Avrupa'daki karbon siyahı kapasitelerini düşürerek ve 'yüksek kalite' segmenti üzerinde daha fazla yoğunlaşarak (ör. pigmentler ve diğer 'özel ürünler') başa çıkmaya çalışmaktadır.

Karbon siyahı endüstrisi ayrıca petrol fiyatlarındaki dalgalanmalara karşı da çok hassastır. Karbon siyahı endüstrisinde hammadde tedarikçileriyle uzun vadeli sözleşmeler yapılıyor olsa da bu sözleşmeler karbon siyahı endüstrisini spot piyasasındaki fiyat dalgalanmalarından korumamaktadır çünkü hammadde fiyatları çoğunlukla ham petrol fiyatlarıyla ilgili olarak 'platts fiyatları'na dayanmaktadır. Karbon siyahı endüstrisinde petrol fiyatlarının yüksek olmasının ekonomilerini olumsuz etkilediğini ve artan yakıt masraflarını ürün fiyatına sınırlı şekilde yansıtabildiklerini öne sürmektedir.

Gelecekle ilgili ilginç bir spekülasyona göre, karbon siyahı endüstrisinde ana üretim teknolojisi olarak plazma prosesi kullanılabilir [47, InfoMil, 2002]. Ancak bugüne kadar karbon siyahı endüstrisinde bu teknikle elde edilen kalite, karbon siyahı endüstrisinde kullanılan gerekli spesifikasyonların çok uzağındadır. Karbon siyahı endüstrisinde, bu teknolojinin karbon siyahı endüstrisine bakış açısı oldukça dardır [47, InfoMil, 2002]. Karbon siyahı endüstrisi tarafından sağlanan diğer bilgilere göre bu proses karbon siyahı üretimi için uygulanabilir bir seçenek değildir [85, EIPPCB, 2004-2005].

Saf karbon siyahı pazarının bir kısmı muhtemelen iki gelişme nedeniyle 'tüketilecektir'. Birinci ve gerçekleşmesi en muhtemel görünen gelişme, araba lastiklerinin önemli bir bileşeni olan karbon siyahı yerine çökmüş silika kullanılan 'yeşil lastiklerin' üretilmesidir.

İkincisi de saf karbon siyahı yerine atık lastik geri kazanım proseslerinden elde edilen 'geri dönüştürülmüş' karbon siyahının kullanılması olabilir. İkinci gelişme konusunda karbon siyahı endüstrisinde derin şüpheler vardır. Burada da ürün kalitesi ana darboğazdır. Atık lastik geri kazanım işlemiyle elde edilen kalite, karbon siyahı endüstrisindeki gerekli spesifikasyonlardan çok uzaktır [47, InfoMil, 2002].

9.4.2 Kurutucularda düşük NO_x

Hollanda'daki bir karbon siyahı tesisine yakın zaman önce pelet kurutma bölümündeki iki atık gaz yakıtlı fırına düşük NO_x brülörleri tesis edildi. Karbon siyahı endüstrisinde Düşük NO_x deneyimi sadece brülörde kazanıldığından bu benzersiz bir uygulama oldu. 4.4.1. Bölümde de bahsedildiği üzere, karbon siyahı endüstrisinde düşük NO_x teknolojisinin atık gazın tipik bileşimi ve ısı değerine uyarlanması gerekmektedir. Bu şirket, kurutucu bölümündeki brülörlerde düşük NO_x teknolojiyle çalışma deneyimi henüz çok yenidir. Bu nedenle şu an herhangi bir sonuç mevcut değildir. Özel ilgi alanları, atık gazdaki NO_x öncüllerinin varlığı ve atık gaz debisi ve ısı değerindeki varyasyondur [47, InfoMil, 2002].

9.5 Sentetik amorf silika

Geliştirilmekte olan bir teknik bildirilmemiştir.

9.6 İnorganik fosfatlar

Geliştirilmekte olan bir teknik bildirilmemiştir.

9.7 Seçilmiş örnek LVIC-S endüstrisi ürünleri

Silisyum karbür dışında geliştirilmekte olan bir teknik bildirilmemiştir (Bölüm 7.9).

9.7.1 Silisyum karbür

9.7.1.1 Yeni geliştirilen teknikler

Silisyum karbür üretiminde kullanılan bir plazma reaktörü Saint-Gobain patentlidir. Ancak bu proses silisyum karbür üretimi için teknik ve ekonomik açıdan uygulanabilir bir alternatif olarak sayılabilecek bir aşamaya gelmemiştir [67, InfoMil - Hollandalı Yetkililer, 2004].

9.7.1.2 İşletimdeki potansiyel yeni gelişmeler

9.7.1.2.1 Geleneksel fırın

Geleneksel fırın düzeni konusunda proses/baca gazı arıtması uygulama olanakları araştırılmalıdır [67, InfoMil - Hollandalı Yetkililer, 2004].

9.7.1.2.2 Freiland fırını

Kükürt giderme işlemindeki verimi artırmak için freiland fırını konusunda ikinci bir SO₂ giderme adımı uygulanma olanağı değerlendirilebilir. Enerji geri kazanım tesisinin işletimiyle bağlantılı olarak uygulanabilecek NO_x giderme tekniklerini tespit etmek amacıyla daha fazla araştırma yapılmalıdır [67, InfoMil - Hollandalı Yetkililer, 2004].

10 SON NOTLAR

10.1 Gerekli bilgiler

Bu belgeyle ilgili çalışmalara, 2000 yılında endüstri ve Üye Ülkeler tarafından hazırlık çalışmaları adı altında başlanmış, 2003 yılının mayıs ayında ise resmi olarak başlanmıştır. Başlangıç toplantısının arka plan belgesinde (10 Haziran 2003) 'Temel inorganik kimyasalların üretimine yönelik kimyasal tesisler' hakkındaki EKÖK Direktifinin I. Ekinin 4.2. Bölümü ve CITEPA Paris Çalıştayı 1997 kararlarına atıfta bulunulmuş olup şu konulara odaklanılmıştır:

- Bu belgeye dahil edilecek inorganik ürünleri seçerken göz önünde bulundurulacak kriterler
- LVIC-S, CAK, LVIC-AAF ve SIC hakkındaki inorganik kimya endüstrisi MET-Refleri arasındaki sınırlar
- Bu belge ya da diğer MET-Reflere uyan inorganik kimyasalları belirten uzun liste.

Bu belgenin kapsamına göre, alınan ilk TÇG kararları aşağıda belirtilmektedir:

- Bu belgedeki 'temel' seviyesindeki beş ürün: soda külü, titanyum dioksit, karbon siyahı, sentetik amorf silika ve inorganik fosfatlardır
- Bu belgedeki 'örnek niteliğindeki seçilmiş' seviyesindeki (başlangıçta 33) ürün veya ürün grubu, esas olarak TÇG tarafından 2003 yılında bahsi geçen her bir LVIC-S ürünü veya ürün grubuna ait 'mini MET-Refler' formunda derlenmesi planlanan yeni bilgilere dayanmaktadır
- Bu belge ayrıca LVIC-S endüstrisi için karakteristik genel hususlara (tesisin enerji verimi, atıklar ve kullanıma derecesi, tesisin devreden alınması ve arazinin arındırılması) da dayanılarak hazırlanmıştır.

Temmuz 2003'ten itibaren TÇG Üyeleri Çalışma Alanında kullanıma sunulan bu başlangıç toplantısı raporu (MR) çalışmanın organizasyonu ve bu belgenin kapsamı ve yapısı konusunda alınan ilk TÇG kararlarını yansıtmaktadır (ayrıca LVIC-S endüstrisi hakkındaki bu belgenin nihai yapısını anlatan Kapsam bölümüne de bakın).

10.2 Kilometre taşları

TÇG'nin bu belgenin nihai taslağını oluşturmak ve hazırlamak için gerekli bilgi alışverişini sağlaması toplamda yaklaşık olarak üç yılı almıştır. Zaman çizelgesi aşağıdaki gibidir:

• Başlangıç toplantısı	Temmuz 2003
• İlk taslak (D1)	Ağustos 2004
• D1 yorumları	Kasım 2004
• İki uzman toplantıları	Şubat 2005
• İkinci taslak (D2)	Haziran 2005
• D2 yorumları	Eylül 2005
• Güncellenmiş ikinci taslak (D2*)	Aralık 2005
• Nihai toplantı	Şubat 2006
• Nihai taslak	Haziran 2006.

Bu belgenin ilk taslağı

İlk taslağın yapısı TÇG'nin gösterdiği şekilde oluşturulmuştur. 'Seçilmiş örnek niteliğindeki' LVIC-S ürünlerinden bazıları, bu ürün grupları arasında bir miktar alaka olmasına rağmen, 'temel' bölümlerinin dışında kalmıştır.

Bu belgenin ikinci taslağı

İkinci taslakta, MET bölümlerinin yanı sıra 8. Bölüm ve Eklerinin kapsamında yapılan bazı değişiklikler dışında içeriğı prensipte bu belgenin nihai taslağının içeriğıyle aynıdır (Kapsam bölümüne bakın). Kapsam bölümünde de listelendiğı şekilde 17 'seçilmiş örnek niteliğindeki' LVIC-S ürününü kapsamaktadır.

Saha ziyaretleri ve uzman toplantıları

Titanyum dioksit, karbon siyahı endüstrisi ve soda külü endüstrisine yapılan saha ziyaretleri ve soda külü ve titanyum dioksit hakkındaki Uzman toplantıları ve silisyum karbür Görev Gücü, bu belgenin hazırlanmasında çok büyük bir öneme sahiptir. Özellikle, çeşitli 'Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) belirlenmesinde değerlendirilecek teknikler' ve MET tekliflerinde ziyaret edilen tesislere atıflar yapılmış ve Uzman toplantıları için hazırlanan notlar esas alınmıştır.

Bu belgenin birinci ve ikinci taslakları üzerinde çalışılırken gerçekleştirilen bilgi alışverişi

Bu belgenin taslağı oluşturulurken bilgi kaynağı olarak MS ve endüstriden alınan çok sayıda rapordan faydalanılmıştır. İkinci taslağın tamamlanması için saha ziyaretleri sırasında da bilgi toplanmıştır. Endüstrideki TÇG üyelerinin çoğu CEFIC heyetinin de bir üyesidir.

Bu belgede esas alınan tüm değerli bilgi kaynaklarının burada bir listesini vermek zor olsa da (bu belgenin Kaynakça bölümüne bakın), yalnızca her bir adımda kullanılan rapor ve dosyaların sayısı ve 'temel' ürünler için MET hazırlanmasına katkı sağlayan temel kaynakların bir özeti aşağıda verilmiştir.

Kullanılan rapor ve dosyaların özeti:

TÇG başlangıç toplantısı	33 rapor ve dosya
Refin yapısı	Bilgi açıklıkları ve MET- 2 rapor
Görev raporları	3 rapor
LVIC-S tarafından verilen bilgiler	43 rapor ve dosya
Konsültasyon için ilk taslak	50 rapor ve dosya
Konsültasyon için ikinci taslak	34 rapor ve dosya

LVIC-S hakkındaki D2 MET-Ref için toplamda 165 rapor ve dosya MET'nin hazırlanmasına

katkıda bulunan önemli bilgi kaynakları:

- 2. Bölüm: soda külü – CEFIC-ESAPA grubunun hazırladığı raporlar ve İspanya, Torrelavega'daki saha ziyaretinde toplanan bilgiler
- 3. Bölüm: titanyum dioksit – CEFIC-ESAPA grubu ve UBA-Almanya'nın hazırladığı raporlar. Klorür ve sülfat yöntemlerine göre TiO₂ üretiminde BK'da yapılan iki saha ziyareti sonrasında hazırlanan iki görev raporu bu bölümün oluşmasında çok önemli bir rol oynamıştır
- 4. Bölüm: karbon siyahı – InfoMil raporları ve Hollanda, Botlek ve Rozenburg'daki iki saha ziyaretinden elde edilen bilgiler
- 5. Bölüm: sentetik amorf silika – CEFIC-ASASP grubunun hazırladığı raporlar
- 6. Bölüm: inorganik fosfatlar – CEFIC-CEEP ve CEFIC-IFP gruplarının hazırladığı raporlar.

Ayrıca burada TÇG'deki 10 yeni Üye Ülkenin iyi temsil edilememesi sebebiyle bu belgede yer alan veri ve bilgilerde AB-15 ülkelerinin lehine bir dengesizlik oluştuğunu ve bunun sonucunda AB-25 ülkeleri arasındaki 10 yeni Üye Ülkeden gelmesi gereken bilgiler bakımından bazı boşluklar oluştuğunu belirtmek gerekir.

Bu belgenin güncellenmiş ikinci taslağı

İkinci taslakta sonra belgenin TÇG yorumları ve EIPPCB'nin tüm yorumlar hakkında yaptığı değerlendirmenin yer aldığı güncellenmiş bir sürümü hazırlanmıştır.

Güncellenmiş ikinci taslak bu belgenin geliştirilmesi ve nihai TÇG toplantısında TÇG'nin MET önerileri hakkında daha kolay karar vermesini sağlamak amacıyla yazılmıştır. Bilgi alışverişinde böylesine gelişmiş bir yaklaşım benimsenmesi, nihai toplantının oldukça kısıtlı gündemi içinde çeşitli MET önerileri hakkında bir fikir birliğine varılması açısından oldukça faydalı olduğu görülmüştür.

10.3 LVIC-S endüstrisi hakkındaki nihai toplantı

Nihai toplantı gündemi MET-Ref yapısıyla uyumlu hale getirilerek toplantıda ele alınan tüm önemli konulara yer verilmiştir. TÇG uzman görüşü, rehberliği ve kararlarına ihtiyaç duyulan en önemli noktalar şunlar olmuştur:

- Bu belgenin yapısı (yedi nokta değerlendirilmiştir, hammaddelerin saflık derecesinin kontrol edilmesi, 7. Bölümdeki MET kısımlarının yeri ve havaya salınan emisyonların azaltılmasına yönelik teknikler)
- Soda külü hakkındaki 2. Bölüm (16 nokta değerlendirilmiştir, Solvay prosesindeki madde verimi, hammadde tüketimi, karbondioksit emisyonları, atık sulardaki askıda katı madde ve ağır metal miktarı, atık suyun boşaltılması ve toz emisyonları)
- Titanyum dioksit hakkındaki 3. Bölüm (klorür ve sülfat prosesi için 15 nokta değerlendirilmiştir, hammaddelerin seçilmesi, kaktaki kükürt içeriği, asit nötralizasyonu, asidin yeniden yoğunlaştırılması, enerji tüketimi ve hava ve suya salınan emisyonlar)
- Karbon siyahı hakkındaki 4. Bölüm (altı nokta değerlendirilmiştir, hammaddedeki kükürt içeriği, filtrelenen atık gazdaki karbon siyahı içeriği, alev bacası ve toz emisyonları)
- Sentetik amorf silika hakkındaki 5. Bölüm (pirojenik silika hakkında dört nokta değerlendirilmiştir, klor ve hidrojen klorürün uzaklaştırılması, çökmüş silika ile silika jel hakkında ise üç nokta değerlendirilmiştir, silikanın kurutulması ve toz emisyonları)
- İnorganik fosfatlar hakkındaki 6. Bölüm (çeşitli proses yöntemleriyle üretilen deterjan, gıda ve yem kalitesindeki fosfatlar hakkında yedi nokta değerlendirilmiştir, flor ve toz emisyonlarının azaltılması, hammadde ve enerji tüketimi)
- 17 'seçilmiş örnek niteliğindeki' LVIC-S ürünleri hakkındaki 7. Bölüm (sırasıyla şu konulardaki 19 nokta değerlendirilmiştir: demir sülfat ve ilgili ürünler, kurşun oksit, magnezyum bileşikler, sodyum silikat, silisyum karbür, kalsiyum klorür, çöktürülmüş kalsiyum karbonat, sodyum perborat, sodyum perkarbonat, sodyum sülfat ve ilgili ürünler ve çinko oksit)
- 8. Bölüm – toz emisyonlarıyla ilgili genel konular (arıtılan buharın türüne göre uygulanan arıtma işlemi. Ürün için tanımlanacak olan toz emisyon referans değerleri ve ilişkili emisyon seviyeleri; belirlenen kısıtlar ve çapraz ortam etkilerinin fonksiyonu olarak proses ve tesisler)
- LVIC-S endüstrisi için genel MET önerileri hakkındaki 8. Bölüm (çevre yönetimi için bir MET önerisi ve LVIC-s endüstrisinde teknolojinin kullanımı, tesis tasarımı, bakımı, işletimi, çevrenin korunması ve tesisin devreden alınması hakkında altı grup MET önerisi).

10.4 Nihai toplantıda varılan fikir birliği derecesi

Nihai toplantıda, toplamda 212 prosesle ilgili MET önerisinden 209'u kabul edilmiş, soda külü hakkındaki üçü ise reddedilmiştir. Görüş ayrılığı kaydedilmemiştir. Dolayısıyla, MET önerileriyle ilgili toplantıda oldukça yüksek derecede fikir birliği sağlandığı sonucuna varılabilir.

Soda külü hakkındaki reddedilen üç MET önerisi içinse aşağıdaki bilgilerde TÇG'nin gerekçesi açıklanmaktadır:

- Koktaki ağır metal içeriği – bir yanda soda külü üretiminde hammaddelerle birlikte giren ve atık sular içinde çıkan ciddi miktarlardaki ağır metaller (AM), diğer yanda uluslararası pazarlarda kokun bulunma konusundaki kısıtlamalar (Avrupa'daki kok üretimi ve diğer bölgelerden kok ihracatı azaltılmıştır), düşük AM içerikli kok kullanımı konusunda önerilen MET, soda külü imalat maliyetindeki artış üzerinde sürdürülemez bir etki yaratacaktır. Bu konunun hem sektör hem de bölgesel seviyede daha detaylı olarak araştırılmasına karar verilmiştir
- Reaktif kireç için yüksek verim – bu parametreyle ilgili veriler yetersiz olduğundan, TÇG, bu konunun soda külü endüstrisi kapsamında daha detaylı olarak analiz edilmesi gerektiğine karar vermiştir
- NO_x ve SO₂ emisyon seviyeleri – TÇG bu emisyonun varlığından haberdar olsa da kullanılan hammaddeler ve fırın parametrelerine bağlı olduklarından ve emisyon seviyeleri ve kontrol yöntemlerini doğrulamak için herhangi bir veri mevcut olmadığından bu emisyonların kasten ölçmediklerini (sektörde kanıtlanmış kullanılabilir teknikler) bildirmişlerdir. Kireç fırınlarındaki otomatik saflaştırma reaksiyonları nedeniyle SO₂ emisyonlarının kantifikasyonu çok zor olacaktır.

LVIC-S endüstrisi için genel öneriler

Başlangıç toplantısında, TÇG, bu belgenin LVIC-S endüstrisi genelindeki en önemli çevresel sorunlar da göz önünde bulundurularak LVIC-S 'temel' ve 'seçilen örnek niteliğindeki' kategorilerine göre hazırlanması gerektiğine karar vermiştir. Bu bağlamda ve TÇG yorumlarına göre, LVIC-S endüstrisi için genel MET önerilerinin taslağı bu belgenin konsültasyon sonrası aşamasında (güncellenmiş ikinci taslak) hazırlanmıştır.

Genel öneride 'Çevre Yönetimi İçin Mevcut En İyi Teknikler' (bir MET önerisi) hakkında bir bölüm, 'LVIC-s endüstrisinde teknolojinin kullanımı, tesis tasarımı, bakımı, işletimi, çevrenin korunması ve tesisin devreden alınması' hakkında altı grup MET önerisi' (altı grup halinde 23 MET önerisi) hakkında da bir bölüm yer almaktadır.

TÇG, sadece 'Çevre Yönetimi İçin Mevcut En İyi Teknikler' adlı bölümün kalması gerektiğini, diğerinin ise 'LVIC-s endüstrisinde teknolojinin kullanımı, tesis tasarımı, bakımı, işletimi, çevrenin korunması ve tesisin devreden alınması için İyi Çevre Uygulamaları (GEP)' şeklinde ek bölümlere (bkz. Ek 3) taşınması gerektiği konusunda hemfikir olmuştur.

LVIC-S endüstrisi seviyesinde genel MET Bölümünün olmaması gelecekte ilgilenilmesi gereken önemli bir eksikliklerdir.

10.5 Sonraki çalışmalar için öneriler

Fazla sayıda proses ve proses yönteminin yer aldığı bu belgenin genel yapısı, bütünlüğü, çapraz başvurular ve büyük boyutu göz önünde bulundurulduğunda, bu belgede daha fazla önemli genişletme yapılması kullanıcı dostu olma özelliğini kaybettirecektir. Bu nedenle, 'ek bilgiler' belgesindeki (Kapsam bölümünde listede yer alan) dokuz inorganik kimyasal ürünün yeni bir 'inorganik kimya endüstrisi MET-Ref'i' veya Özel İnorganik Kimyasallar (SIC) hakkındaki MET-Ref'e konulup konulamayacağını değerlendirilmesini önermiştir.

Bu belgenin planlanan tüm kimya endüstrisi MET-Ref'leriyle paralel olarak güncellenmesi önerilmektedir, özellikle diğer inorganik kimya endüstrisi hakkındaki şu MET-Ref'lerin değerlendirmesiyle paralellik göstermelidir: CAK, LVIC-AAF ve SIC.

LVIC-S konusunda yapılacak sonraki araştırmalar ve bilgi toplanması için öneriler

1. Bölüm – LVIC-S endüstrisi hakkında genel bilgiler

- LVIC-S endüstri sektöründe 'temel' ve 'seçilmiş örnek niteliğindeki' tesis seviyelerinde, bu belgenin 3. Ekinde yer alan 'iyi çevre uygulamaları' (GEP) derecesi, özellikle toprak ve yeraltı suyu arındırılması olmak üzere LVIC-S endüstrisinde tesisin devreden alınması konusunda anket çalışması.

2. Bölüm - Soda külü

- Su ortamına salınan askıdaki katı maddeler ve ağır metal emisyonlarının azaltılmasında kullanılan, optimum öncül önlemler (kireçtaşı, kok, tuzlu su) ve ardıl teknikler (taşımaya, yer altına gömerek bertaraf etme) tanımlayarak atık suların (soda külü üretiminden boşaltılan) çevre üzerindeki etkisinin azaltılması
- Atık sularındaki ağır metallerin ekstraksiyonu için anket, araştırma yapılması, bu alandaki teknik ve teknolojilerin aranması
- Proses ve tesis işletiminin AB'nin küresel iklim değişikliğini azaltma programları doğrultusunda, soda külü üretiminde tesise giren ağır metalleri en aza indirecek ve havaya salınan fazla CO₂ emisyonlarını üretilen bir ton soda külü başına 200 – 400 kg CO₂ şeklindeki MET aralığının alt değerine doğru azaltacak şekilde kireçtaşı ve kok kullanımını azaltarak optimize edilmesi.

3. Bölüm – Titanyum dioksit

- Titanyum dioksit endüstrisinin çevre üzerindeki genel etkisini en aza indirmek amacıyla hem klorür hem de sülfat prosesleri için optimum hammadde karışımının belirlenmesi
- Hem klorür hem de sülfat prosesi yöntemlerinde suya salınan ağır metal emisyonlarının azaltılması için uygulanabilecek ana önlem ve teknikler ayrıntılı olarak belirlenip bu bilgilerin sektör geneliyle paylaşılması
- Teknik açıdan uygulanabilirlik, ekonomik açıdan uygulanabilirlik, hammaddelerin bulunabilirliği, çevresel etki ve enerji tasarrufu konuları dikkate alınarak TiO₂ sülfat prosesinin klorür prosesine çevrilmesinin değerlendirilmesi.

4. Bölüm – Karbon siyahı

- Mevcut birincil ve boru sonu teknikleri ve önlemleri göz önünde bulundurularak, karbon siyahı endüstri sektöründeki NO_x ve SO_x emisyonların azaltılmasına yönelik optimum önlemler için en fazla umut vaat eden olanakların araştırılması.

5. Bölüm – Sentetik amorf silika

- Prosesten çıkan atık gazdan havaya salınan Cl₂ emisyonlarını en aza indirmek için mevcut birincil, prosesle ilişkili klor indirgeme tekniklerinin ardından klorun kostik soda ile son kez yıkanması uygulamasının avantajları ve dezavantajlarının değerlendirilmesi. Sonrasında bu analizden elde edilen sonuç ve bulguların, en verimli proses seçenekleriyle ilgili yorumlar ve tesis seviyesinde uygulanmasının maliyetleri ve kısıtlamaları hakkındaki bilgilerin sektörle paylaşılması
- İstenen ürün özelliklerini elde etmek, enerji tasarrufu sağlamak ve toz emisyonlarını azaltmak amacıyla sıvı-katı ayırma teknikleri, kurutma ve toz toplama sistemlerinin optimum tasarımı ve işletimini sağlayan temel süreç faktörlerinin analiz edilmesi.

6. Bölüm – İnorganik fosfatlar

- Havaya salınan ince tanecikli toz partikülü (flor ve asit sisleri dahil) emisyonlarının en aza indirilmesi için inorganik fosfatlar endüstrisinde karşılaşılan ıslak ve kuru hava akımlarından tozların en verimli şekilde toplanmasında kullanılan ana proses seçenekleri, teknikler ve sistemlere ilişkin bulguların analiz edilerek sektörle paylaşılması.

AT, temiz teknolojiler ve yönetim stratejileri üzerine yürüttüğü projeler başlatmakta ve bunları RTD programlarıyla desteklemektedir. Bu projeler, yapılacak sonraki MET-Ref incelemelerine faydalı bir katkı sağlayabilir. Bu nedenle, okuyucuları bu belge kapsamında alakalı her türlü araştırma sonuçlarını (bu belgenin önsöz bölümüne de bakın) EIPPCB ile paylaşmaya davet ediyoruz.

REFERANSLAR

- 6 CEFIC (2002). "IPPC BAT Reference Document, Best Available Techniques for Producing Large Volume Solid Inorganic Chemicals - Generic Part".
- 8 CEFIC (2004). "CEFIC Chemistry Sectors".
- 9 CEFIC (2004). "The European chemical industry in a worldwide perspective - Facts and Figures 2004".
- 11 The Council of the EU (1996). "Council Directive 96/61/EC of 24 September 1996 concerning integrated pollution prevention and control".
- 12 European Environment Agency (2004). "The European Pollutant Emission Register EPER".
- 13 EIPPCB (2000). "Inorganic Chemical Sector", Version 1.
- 14 EIPPCB, S., Spain (2003). "Meeting Report of 23 September 2003 - Record of the Kick-off Meeting held in Sevilla on 7-8 July 2003, TWG on BAT for the manufacture of LVIC-S".
- 20 CEFIC-TDMA (2004). "Process BREF Titanium Dioxide Background Document".
- 21 The Council of the EU (1992). "Council Directive 92/112/EEC on procedures for harmonising the programmes for the reduction and eventual elimination of pollution caused by waste from the titanium dioxide industry".
- 22 Euratom (1996). "European Directive 96/29/EEC".
- 23 The Council of the EU (1996). "Council Directive 96/82/EC of 9 December 1996 on the control of major accident hazards involving dangerous substances".
- 24 Tioxide Group Ltd (1995). "Synopsis "Making Better Choices - How Tioxide uses Life Cycle Assessment"".
- 25 D.G. Heath (1996). ""A Life Cycle inventory comparison of process and feed stock options for the production of TiO₂" by D.G Heath and M.J. Richards".
- 26 EIPPCB (2003). "Mission Report - Visits of two sites in the UK for the production of TiO₂ according to chloride route - Greatham and sulphate route - Grimsby".
- 27 N.L. Glinka (1981). "Problems and Exercises in General Chemistry".
- 28 UNIDO (1982). "A Programme for the Industrial Development Decade for Africa".
- 31 R. N. Shreve (1945). "The Chemical Process Industries", Chemical Engineering Series.
- 33 CEFIC-ESAPA (2004). "IPPCB BAT Reference Document Large Volume Solid Inorganic Chemicals Family, Process BREF for Soda Ash", Issue No: 3.
- 39 S. Leszczynski et al (1978). "Soda i produkty towarzyszące".
- 40 CEFIC-ESAPA (2003). "IPPCB BAT Reference Document Large Volume Solid Inorganic Chemicals Family, Process BREF for Soda Ash", Issue No. 2.
- 41 Solvay S.A. (2003). "Process BREF for Soda Ash - Presentation".

- 42 UBA-Germany (2001). "German Notes on BAT for the production of LVSIC - Titanium Dioxide". -
- 43 UBA - Germany (2001). "German Notes on BAT for the production of LVSIC Sodium Silicate". -
- 44 UBA - Germany (2001). "German Notes on BAT for the production of LVSIC Sodium Perborate". -
- 45 UBA - Germany (2001). "German Notes on BAT for the production of LVSIC - Soda".
- 46 CEFIC-TDMA (2001). "Process BREF Titanium Dioxide Background Document".
- 47 InfoMil (2002). "Dutch Notes on BAT for the Carbon Black industry", ISBN 90-76323-07-0.
- 48 W. Buchner et al (1989). "Industrial Inorganic Chemistry", 3-527-26629-1.
- 49 CEFIC-ASASP (2002). "BREF Working Group - Synthetic Amorphous Silica".
- 53 EIPPCB (2004). "Mission Report - Visit of Soda Ash production plant site in Torrelavega, Santander, Cantabria, Spain".
- 54 EIPPCB (2004). "Mission Report - Carbon Black - Visits of two sites in Botlek and Rozenburg, Rotterdam area, the Netherlands".
- 56 InfoMil (2004). "Dutch Fact sheet on Magnesium compounds".
- 57 CEFIC-PEROXYGENES (2004). "Process BREF - Sodium Percarbonate".
- 58 CEFIC ZEAD-ZEODET (2004). "Mini-BREF Synthetic Zeolites for LVIC-S".
- 59 CEFIC-TDMA (2004). "Mini-Process BREF for Copperas and Related Products".
- 60 UBA-Austria (2004). "Mini BREF Calcium Carbide".
- 61 Entec UK Limited (2004). "Mini-BREF for Sodium Sulphite and related products".
- 62 CEFIC-ZOPA (2004). "Mini-BREF Zinc Oxide Production".
- 63 CEFIC-PEROXYGENES PERBORATE Sub Group (2004). "Process BREF Sodium Perborate".
- 65 CEFIC-IFP (2004). "BRF LVIC-S Inorganic Feed Phosphates".
- 66 CEFIC-Sodium Chlorate (2004). "Mini-process BREF for Sodium Chlorate".
- 67 InfoMil - Dutch Authorities (2004). "Factsheet on Production of Silicon Carbide".
- 68 Norwegian Pollution Control Authority (2003). "BAT for Al fluoride production".
- 69 Environment Agency (1999). "Processes Subject to Integrated Pollution Control - Inorganic Chemicals", S2 4.04.
- 70 Environment Agency (1999). "Processes Subject to Integrated Pollution Control - Inorganic Acids and Halogens", S2 4.03.

- 71 CITEPA (1997). "Best Available Techniques for the Chemical industry in Europe - Workshop on 14-16 May 1997 in Paris".
- 73 G.V. Ellis (1979). "Energy Conservation in a Large Chemical Company", Proceedings No. 183.
- 75 J. A. Lee (1985). "The Environment, Public Health and Human Ecology - a World Bank Publication", 0-8018-2911-9.
- 76 Union of Inorganic Industry (1977). "Soda Industry in Poland - Guidebook".
- 78 World Bank (1991). "Environmental Assessment Sourcebook - Volume III", World Bank Technical Paper Number 154.
- 79 BIPROK WAS (1985-1995). "Bid Letters for Inorganic Chemicals", 511.171-TR-XYZ.
- 82 UNIDO (1988). "Study on the Manufacture of Industrial Chemicals in the Member States of SADCC - Part II Inorganic Industry", DP/RAF/86/013.
- 84 A. Davister, G. M. (1981). "From Wet Crude Phosphoric Acid to High Purity Products", Proceedings No. 201.
- 85 EIPPCB, C., MS, (2004-2005). "Process BREFs, Mini-BREFs, Presentations, Papers, Notes and Documents, as well as Comments concerning the BREF on LVIC-S".
- 86 The Council of the EU (2004). "Council Directive 2004/8/EC of 11 February 2004 on the promotion of cogeneration based on a useful heat demand in the internal energy market".
- 87 Ullmann's (2001). "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry".
- 88 UBA - Germany (2004). "Mini-BREF on the Production of Carbon Disulphide".
- 90 CEFIC-INCOPA (2004). "Mini-Process BREF Ferrous Chloride".
- 91 Takuji Miyata (1983). "Soda ash production in Japan and the new Asahi process", Chemistry and Industry, pp. 4.
- 92 EU DG Environment (2002). "Phosphates and Alternative Detergent Builders", WRc Ref: UC 4011.
- 93 CEFIC-CEEP (2004). "CEEP STPP BREF (BAT)".
- 94 CEFIC-SOLVAY S.A. (2004). "Process BREF for Precipitated Calcium Carbonate".
- 95 CEFIC-Brunner Mond (2004). "Process BREF for Calcium Chloride".
- 96 CEFIC-ELOA (2004). "BAT Notes for the Production of Lead Oxide".
- 97 The Council of the EU (2004). "Regulation (EC) No 648/2004 of the European Parliament and the Council of 31 March 2004 on detergents".
- 98 CEFIC (2003). "CEFIC Note No. 295 - Criteria for the selection between LVIC and SIC industries".
- 100 Environment Agency (2004). "Guidance for the Inorganic Chemicals sector IPPC S4.03", Draft 1.1.

- 101 RIZA (2000). "Dutch notes on BAT for the phosphoric acid industry".
- 102 UNIDO (1980). "Fertilizer Manual", Development and Transfer of Technology Series No. 13.
- 103 CEFIC (2004). "Horizon 2015 - Is the European chemical industry losing its global leadership?".
- 104 CEFIC (2004). "Horizon 2015: Perspectives for the European Chemical Industry".
- 105 Mineral Information Institute (2004). "Soda Ash or Trona".
- 106 Sodawerk Stassfurt GmbH &Co. KG (2002). "Environmental Report (Umwelterklärung) 2002".
- 107 CEFIC-ESAPA (2005). "Heavy Metals in Raw Materials for Soda Ash Production, Report I".
- 108 CEFIC-ESAPA (2005). "BREF LVIC-S Soda Ash Heavy Metals Meeting, Report II".
- 109 SRI International (2002). "Chemical Economic Handbook".
- 110 Harriman Chemsult Limited (2004). "Bleaching Chemicals".
- 111 B.V. Tilak and C-P Chen (1999). "Electrolytic Sodium Chlorate Technology: Current Status", .
- 113 G. Buxbaum (1993). "Industrial Inorganic pigments".
- 114 CEFIC (2005). "CEFIC BREF Calcium Chloride".
- 115 CAA-Europe (2004). "Revised Section 7.19 on PCC".
- 116 M. Fawer (1996). "Life Cycle Inventories for the Production of Sodium Silicates".

TERİMLER VE KISALTMALAR SÖZLÜĞÜ

Bu belgede yaygın olarak kullanılan kısaltmalar

AEL	Ulaşılan Çevresel Seviye
MET	Mevcut En İyi Teknikler
BL	Tesis Sınır Değerleri
BMCI	Maden Bürosu Korelasyon Endeksi
BOİ	Biyolojik oksijen ihtiyacı: organik maddeyi ayrıştırmak için mikroorganizmaların ihtiyaç duyduğu çözünmüş oksijen miktarı. Ölçüm birimi mg O ₂ /l'dir. Avrupa'da BOİ genellikle 3 (BOD ₃), 5 (BOD ₅) veya 7 (BOD ₇) gün sonra ölçülür.
MET-Ref	MET Referans Belgesi
CAS	Kimyasal Kuramlar Servisi
CB	Karbon Siyahı
KFK	Kloroflorokarbon
CHP	Kombine Isı ve Güç
KOI	Kimyasal oksijen ihtiyacı: atık suda bulunan maddeleri 150 °C'de kimyasal olarak oksitlemek için gereken, oksijen olarak ifade edilen potasyum dikromat miktarı.
CTD	Kömür Katranı Destilatları
DBM	Dead Burned Magnezya
DC	Doğru Akım
DCP	Dikalsiyum Fosfat
DSP	Disodyum Fosfat
ECF	Elemental Klor İçermeyen (ağartma)
ÇED	Çevresel Etki Değerlendirmesi
ESD	Emisyon sınır değerleri: bir veya birden fazla zaman dilimi içinde aşılmaması gereken belirli özel parametreler, emisyon sınırı ve/veya konsantrasyonu cinsinden ifade edilen kütle.
ÇYS	Çevre Yönetim Sistemi
EOP	Boru sonu teknikleri
AKEK	Avrupa Kirletici Emisyon Kaydı ESP Elektrostatik presipitator
EURO	Avrupa para birimi
EWC	Avrupa Atık Kataloğu
FCCR	Sıvı Katalitik Parçalayıcı Artığı
FCCR	Sıvı Katalitik Parçalayıcı Artıkları
FSA	Fluosilisik Asit
GCC	Öğütülmüş Kalsiyum Karbonat
GSYİH	Gayrisafi Yurt İçi Hasıla
GEP	İyi Çevre Uygulamaları
SG	Sera Gazları
CTP	Cam Takviyeli Plastik
HEPA	Yüksek Verimli Partikül
Yakalayıcılar HHV	Yüksek Isıtma Değeri
AM	Ağır Metaller
YB	Yüksek Basınç
EKÖK	Entegre Kirlilik Önleme ve Kontrolü YDD Yaşam Döngüsü Değerlendirmesi
LHV	Düşük Isıtma Değeri
DB	Düşük Basınç
LPG	Sıvılaştırılmış Petrol Gazı
LRSR	Sıvı Redoks Kükürt Geri Kazanımı
LVIC-S	Büyük Hacimli İnorganik Kimyasallar- Katılar ve
Diğerleri MAP	Monoamonyum Fosfat

Terimler

MCP	Monokalsiyum Fosfat
MDCP	Monodikalsiyum Fosfat
MGA	Ticari Dereceli Asit
MSP	Monosodyum Fosfat
NA	New Asahi soda külü prosesi
NeR	Hollanda Emisyon Tüzüğü
NPK	Azot, fostat ve potasyum hidrat içeren kompoze gübre B Basınç
PAH'ler	Poliaromatik hidrokarbonlar
PBS1	Sodyum Perborat Monohidrat
PBS4	Sodyum Perborat Tetrahidrat
PE	Polietilen
PI	Prosesse entegre
PCC	Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonat
ROI	Yatırım Getirisi
Ar-Ge	Araştırma ve Geliştirme
ATG	Araştırma ve Teknik Geliştirme
SCR	Seçici Katalitik İndirgeme
SHG	Özel Yüksek Derece
SNCR	Seçici Katalitik Olmayan İndirgeme
AKM Askıda Katı Madde (içerik) (suda)	
STPP	Sodyum Tripolifosfat
S	Sıcaklık
TOK	Toplam Organik Karbon
TEP	Ton Eşdeğer Petrol
UOB	Uçucu Organik Bileşikler
AO	Ağırlık Oranı
ASAT	Atık Su Arıtma Tesisi

Bu belgede geçen kurumlar ve ülkeler için kullanılan kısaltmalar

ASASP	Sentetik Amorf Silika Üreticileri Birliği
BSI	İngiliz Standartları Enstitüsü
CCA-Avrupa	Avrupa Kalsiyum Karbonat Üreticileri Birliği
CEEP	Avrupa Polifosfat Araştırmaları Merkezi
CEES	Avrupa Silikat Araştırmaları Merkezi
CEFIC	Avrupa Kimya Endüstrisi Konseyi
CITEPA	Hava Kirliliği Çalışmaları için Mesleki Teknik Merkez ÇA Çevre Ajansı
AK	Avrupa Komisyonu
EIPPCB	Avrupa Entegre Kirlilik Önleme ve Kontrol Bürosu
EFMA	Avrupa Gübre Üreticileri Derneği
EFPA	Avrupa Gıda Fosfat Üreticileri Birliği
ELOA	Avrupa Kurşun Oksit Birliği
ENTEC	Entec UK Limited
EPPAA	Avrupa Saf Fosforik Asit Üreticileri Birliği
ESAPA	Avrupa Soda Külü Üreticileri Birliği
AB	Avrupa Birliği
AB-15	Avrupa Birliği (15 Üye Devlet)
AB-25	Avrupa Birliği (25 Üye Devlet, 10 yeni Üye Devlet dahil)
HT	Huntsman Tioksit
ICBA	Uluslararası Karbon Siyahı Derneği
INCOPA	İnorganik Koagülant Üreticileri Birliği
IEF	Uluslararası Enerji Forumu (EKÖK Direktifi çerçevesinde gayri resmi danışma organı)

InfoMil	Hollanda Çevre Bilgi Merkezi
IFP	İnorganik Yem Fosfatları
IPTS	İleriye Dönük Teknolojik Çalışmalar Enstitüsü
ISO	Uluslararası Standardizasyon Teşkilatı
STK	Sivil Toplum Örgütü
SFT	Norveç Kirlilik Kontrol Kurumu
SSPA	Sodyum Sülfat Üreticileri Birliği
TDMA	Titanyum Dioksit Üreticileri Birliği
TÇG	Teknik Çalışma Grupları
BMSKÖ	Birleşmiş Milletler Sınai Kalkınma Örgütü ABD
ÇKA	ABD Çevre Koruma Ajansı
UBA	Umweltbundesamt (Federal Çevre Ajansı- Almanya)
UBA-Avusturya	Umweltbundesamt (Federal Çevre Ajansı- Avusturya)
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
VDI	Alman Mühendisler Birliği tarafından belirlenen teknik düzenlemeler
VRM	Konut, Mekansal Planlama ve Çevre Bakanlığı
ZEAD	Zeolit Absorbanları
ZEODET	Deterjan Zeolit Üreticileri Birliği
ZOPA	Çinko Oksit Üreticileri Birliği

Ölçü birimi kısaltmaları

bar	bar (1 bar = 100 kPa, 1,013 bar = 1 atm)
bar abs	mutlak bar – atmosfer basıncı dahil toplam basıncı ifade eder
bbl	varil
°C	derece Celsius
g	gram
GJ	giga Joule
h	saat
J	Joule
K	Kelvin (0 °C = 273,15 K)
kA	kiloamper
kg	kilogram (1 kg = 1000 g)
kPa	kilo Pascal
kt	bin ton
kWh	kilowatt-saat (1 kWh = 3600 kJ = 3,6 MJ)
l	litre
m	metre
m ²	metre kare
m ³	metre küp
mg	miligram (1 mg = 10 ⁻³ gram)
Nm ³	Normal m ³ (gaz, 273 K, 101,3 kPa)
pH	asitlik veya bazlık ölçümü birimi
ppb	milyar başına
ppm	milyon başına
ppmv	milyon başına (ağırlıkça)
rpm	dakikadaki devir sayısı
s	saniye
t	metrik ton (1000 kg veya 10 ⁶ gram)
% a/a	ağırlıkça yüzde (aynı zamanda
a%) hac-%	hacmen yüzde (aynı zamanda
%h/h)	
W	Watt (1 W = 1 J/s)

Ön ekler

n	nano 10^{-9}
–	mikro 10^{-6}
m	mili 10^{-3}
c	senti 10^{-2}
k	kilo 10^3
M	mega 10^6
G	giga 10^9

Bu belgede yaygın olarak kullanılan kimyasal formüller
(Ayrıca Ek 1- Temel inorganik bileşik sınıflarına bakın)

Al	Alüminyum
AlCl ₃	Alüminyum klorür
AlF ₃	Alüminyum florür
AlNaO ₂	Sodyum alüminat
Al ₂ O ₃	Alüminyum oksit
Al(OH) ₃	Alüminyum hidroksit
Al ₂ (SO ₄) ₃	Alüminyum sülfat
Al _x (OH) _y Cl _z	Alüminyum hidroksi klorür
Al _x (OH) _y Cl _z (SO ₄) _q	Alüminyum hidroksi klorür sülfat As
	Arsenik
Ba	Baryum
BaCl ₂	Baryum klorür
B	Bor
C	Karbon
Ca	Kalsiyum
Ca ²⁺	Kalsiyum iyonu
CaC ₂	Kalsiyum karbür
CaCl ₂	Kalsiyum klorür
CaF ₂	Kalsiyum florür (flourspar)
CaCO ₃	Kalsiyum karbonat (kireçtaşı)
CaCO ₃ ·MgCO ₃	Dolomite
CaO	Kalsiyum oksit
Ca(OH) ₂	Kalsiyum hidroksit
CaHPO ₄	Dikalsiyum fosfat
Ca ₃ (PO ₄) ₂	Kalsiyum fosfat
CaSO ₃	Kalsiyum sülfat
CaSO ₄	Kalsiyum sülfat
Cd	Kadmiyum
CH ₄	Metan
C _x H _y	Hidrokarbonlar
C ₂ H ₆	Etan
C ₂ H ₄	Eten
C ₂ H ₂	Asetilen
Cl ⁻	Klorür
Cl ₂	Klor
ClO ⁻	Hipoklorit
ClO ₃ ⁻	Klorat
CN ⁻	Siyanür
Co	Kobalt
CO	Karbonmonoksit
CO ₂	Karbondioksit
CO ₃ ²⁻	Karbonat
COS	Karbonil sülfür

Cr	Krom
Cr ³⁺ /Cr ⁶⁺	Krom iyonları
CrO	Krom oksit
CS ₂	Karbon disülfid
Cu	Bakır
CuO	Bakır oksit
CuSO ₄	Bakır sülfat
F	Flor
F ⁻	Florür
Fe	Demir
Fe ²⁺	Demir iyonu
Fe ³⁺	Ferrik iyonu
FeCl ₂	Demir klorür
FeCl ₃	Ferrik klorür
FeClSO ₄	Demir klorosülfat
FeO	Demir (II) oksit
Fe ₂ O ₃	Demir (III) oksit
FeO·TiO ₂	İlmenit
FeSO ₄	Demir sülfat
FeSO ₄ ·H ₂ O	Demir sülfat monohidrat
FeSO ₄ ·7H ₂ O	Demir sülfat heptahidrat (demir sülfat)
Fe ₂ (SO ₄) ₃	Ferrik sülfat
H ₂	Hidrojen
HCl	Hidrojen klorür
HClO	Hipokloröz asit
HCN	Hidrojen siyanür
HCOOH	Formik asit
HCO ₃ ⁻	Bikarbonat
Hg	Cıva
HF	Hidrojen florür
H ₂ O	Su
H ₂ O ₂	Hidrojen peroksit
HNO ₂	Nitröz asit
HNO ₃	Nitrik asit
H ₃ PO ₄	Fosforik asit
H ₂ S	Hidrojen sülfür
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
H ₂ SiF ₆	Flousilisik asit
K	Potasyum
KCl	Potasyum klorür
KClO ₃	Potasyum klorat
K ₂ CO ₃	Potasyum karbonat
KOH	Potasyum hidroksit
Mg	Magnezyum
Mg ²⁺	Magnezyum iyonu
MgCl ₂	Magnezyum klorür
MgCO ₃	Magnezyum karbonat
MgO	Magnezyum oksit
Mg(OH) ₂	Magnezyum hidroksit
MgSO ₄	Magnezyum sülfat
Mn	Manganez
Na	Sodyum
Na ⁺	Sodyum iyonu
NaBO ₃ ·H ₂ O	Sodyum perborat monohidrat
Na ₂ B ₄ O ₇ ·5H ₂ O	Boraks
NaCl	Sodyum klorür
NaClO	Sodyum hipoklorit

NaClO_3	Sodyum klorat
Na_2CO_3	Sodyum karbonat
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	Sodyum perkarbonat
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Sodyum dikromat
NaHCO_3	Sodyum bikarbonat
NaH_2PO_4	Monosodyum fosfat
Na_2HPO_4	Disodyum fosfat
NaNO_2	Sodyum nitrit
NaNO_3	Sodyum nitrat
Na_2O	Sodyum oksit
NaOH	Sodyum hidroksit
NaHSO_3	Sodyum hidrojen sülfid (sodyum bisülfid)
Na_2SO_3	Sodyum sülfid
NaHSO_4	Sodyum hidrojen sülfat (sodyum bisülfat)
Na_2SO_4	Sodyum sülfat
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Sodyum sülfat dekahidrat (Glauber tuzu)
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Sodyum tiosülfat
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	Sodyum metabisülfid
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	Sodyum tripolifosfat
Na_2S	Sodyum sülfür
$\text{Na}_x(\text{AlO}_2)_y(\text{SiO}_2)_z$	Zeolit
N_2	Azot
NH_3	Amonyak
NH_4^+	Amonyum iyonu
NH_4OH	Amonyum hidroksit
NH_4Cl	Amonyum klorür
NH_4HCO_3	Amonyum bikarbonat
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Amonyum karbonat
NH_4HSO_4	Amonyum bisülfat
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Amonyum sülfat
Ni	Nikel
NO	Azot monoksit
NO_2	Azot dioksit
NO_3^-	Nitrat
NO_x	Azot oksitler
O_2	Oksijen
OCl^-	Hipoklorit
OH^-	Hidroksit
P	Fosfor
P_2O_5	Fosfor pentoksit
Pb	Kurşun
PbO	Kurşun oksit (kurşun oksidi)
Pb_3O_4	Kurşun oksit (kırmızı kurşun)
R-NH_2	Amin
S	Kükürt
S^{2-}	Sülfür
SO_2	Kükürt dioksit
SO_3	Kükürt trioksit
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Tiyosülfat
SO_3^{2-}	Sülfid
SO_4^{2-}	Sülfat
SO_x	Kükürt oksitler
Si	Silikon
SiC	Silisyum karbür
SiO_2	Silika
$n(\text{SiO}_2) \cdot \text{Na}_2\text{O}$	Sodyum silikat
Ti	Titanyum

TiO_2	Titanyum dioksit
TiO(OH)_2	Titanil hidroksit
TiOSO_4	Titanil sülfat
TiCl_4	Titanyum tetraklorür
V	Vanadyum
VOCl	Vanadyum oksiklorür
W	Tungsten
Zn	Çinko
ZnCl_2	Çinko klorür
ZnCO_3	Çinko karbonat
ZnO	Çinko oksit
ZnS	Çinko sülfür
ZnSO_4	Çinko sülfat

11 EKLER

11.1 Ek 1- Temel inorganik bileşik sınıfları

İnorganik bileşikler bileşimine veya özelliklerine (işlevsel özellikler) göre sınıflandırılabilir [27, N.L. Glinka, 1981]. Bileşime göre sınıflandırıldıklarında ikili bileşikler ve üç veya daha fazla elementten oluşan bileşikler olarak ayrılırlar. İkili bileşikler, oksijen (oksitler), halojenler (ör. klorürler), kükürt (sülfürler) ve karbon (karbitler) içeren bileşiklerdir. İnorganik bileşikler, kimyasal reaksiyonlarda üstlendikleri karakteristik işlevlere göre de sınıflandırılır. Örneğin, oksitler tuz oluşturmeyen ve tuz oluşturan olarak gruplandırılır. Tuz oluşturan oksitler ise bazik, asidik ve amfoter oksitler olarak gruplara ayrılır. Asitler veya asit oksit ile reaksiyona girdiğinde tuz oluşturan oksitler bazik olarak adlandırılır. Bazlar bazik okside karşılık gelir: ö. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kalsiyum oksit CaO 'ya karşılık gelir. Bazlar veya bazik oksitlerle reaksiyona girdiğinde tuz oluşturan oksitler asidik (asit) olarak adlandırılır. Asidik oksitler suya doğrudan veya dolaylı olarak bağlanarak asitleri oluşturur. Örneğin, silikon dioksit SiO_2 , silisik asit H_2SiO_3 'ü oluşturur. Asitler, hidrojen iyonları oluşturacak şekilde bir çözelti içinde çözünebilir maddelerdir. Asitler proton vericileri olabilir, yani hidrojen iyonu bırakabilir. Tuzlar, bir asit molekülündeki hidrojen atomlarının metal atomlarıyla kısmen veya tamamen yer değiştirmesinin ürünleri veya bazik hidroksit molekülündeki hidroksil gruplarının asit artıklarıyla kısmen veya tamamen yer değiştirmesinin ürünleri olarak düşünülebilir. Asit molekülünde hidrojen atomları tamamen yer değiştirdiğinde nötr (normal) tuzlar elde edilir, kısmen yer değiştirdiğinde asit tuzları elde edilir. Bu belgede kullanılan en önemli asitlerin ve asit tuzlarının adları aşağıda verilmektedir [27, N.L. Glinka, 1981]:

Asit	Asit adı	Tuz adı
HAlO_2	Meta alüminik	Meta alüminat
HBO_2	Metaborik	Metaborat
H_3BO_3	Ortoborik	Ortoborat
$\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Tetraborik	Tetraborat
H_2CO_3	Karbonik	Karbonat
HCl	Hidrojen klorür (hidroklorik)	Klorür
HClO	Hipokloröz	Hipoklorit
HClO_2	Kloröz	Klorit
HClO_3	Klorik	Klorat
HClO_4	Perklorik	Perklorat
HCN	Hidrojen siyanür (hidrosiyamik)	Siyanür
HCrO_2	Metakrom	Metakromit
H_2CrO_4	Kromik	Kromat
$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Dikromik	Dikromat
HF	Hidrojen florür (hidroflorik)	Florür
HNO_2	Nitröz	Nitrit
HNO_3	Nitrik	Nitrat
HPO_3	Metafosforik	Metafosfat
H_3PO_4	Ortofosforik	Ortofosfat
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Difosforik (pirofosforik)	Difosfat (pirofosfat)
H_3PO_3	Fosfor	Fosfit
H_3PO_2	Hipofosfor	Hipofosfit
H_2S	Hidrojen sülfür	Sülfür
H_2SO_3	Sülfüröz	Sülfüt
H_2SO_4	Sülfirik	Sülfat
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Tiyosülfirik	Tiyosülfat
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$	Disülfirik (pirosülfirik)	Disülfat (pirosülfat)
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$	Persülfirik	Persülfat
H_2SiO_3	Silisik	Silikat

11.2 Ek 2 - LVIC-S endüstrisinde seçili temel işlemler

LVIC-S üretiminde ortak tekniklerle tanımlanan ve aynı bilimsel prensiplere dayanan çok sayıda temel işlem gerçekleştirilmektedir. Bunlar bu belgede Bölüm 1.4.1'de açıklanmıştır. Bunlara biraz daha fazla örnek vermek için LVIC-S endüstrisinin karakteristik bir parçası olan ve yaygın olarak kullanılan dört temel işlem (boyut küçültme, çöktürme, filtreleme ve kurutma) seçilmiş ve daha ayrıntılı açıklanmıştır [13, EIPPCB, 2000].

11.2.1 Boyut küçültme

İster kimyasal ister fiziksel olsun reaksiyonların çoğu yüzeylerde gerçekleşir ve oranlar neredeyse her zaman yüzey alanlara göre ifade edilir. Bu yüzden, katı maddeler işlenirken ilk adım genellikle, birim hacim başına düşen yüzey alanını daha da artırmak için bu maddeleri parçalayarak, ezerek veya öğütürerek toz haline getirmektir. Böylece istenen reaksiyon, ister oksitleme gibi kimyasal bir reaksiyon olsun ister çözdürme gibi fiziksel bir işlem olsun daha kısa sürede gerçekleşir. Bir katı maddeyi mekanik yöntemlerle toz haline getirmek için çok yüksek miktarda enerjiye ihtiyaç vardır ve bu enerji üretilen yeni yüzey miktarıyla orantılıdır.

Ezme işlemi genellikle büyük ölçekli madencilik veya taş ocağı işlemleriyle çıkarılan parçalar gibi çok büyük maddelerden boyutu 5-10 cm olan oldukça iri maddelere (ör. soda külü prosesinde kullanılan kireçtaşı topakları) kadar çeşitli maddelerin küçültülmesi için uygulanır. Öğütme işlemi, halihazırda ezilmiş maddenin alınıp birkaç mikron kadar küçük parçacıklardan 50 mm kadar büyük olanlara kadar değişken büyüklüklerde toz haline getirilmesidir. Ezme makineleri genellikle çok büyük ağır mühendislik ekipmanı parçalarıdır, öğütme için kullanılan ekipmanlar ise genellikle hassas mühendislik ekipmanı parçalarıdır. Kuru tozlar parçacık büyüklüğüne göre veya aynı boyda parçacıklardan oluşmuyorsa parçacık boyutu dağılımına göre nitelendirilir. Boyut küçültme işlemi, soda külü sektöründe (kireçtaşı ezme), titanyum dioksit sektöründe (ilmenit öğütme, titanyum dioksit pigment mikronizasyonu) ve ayrıca sodyum tripolifosfat ve sodyum silikat ürünlerinin ezilmesinde uygulanır.

11.2.2 Çöktürme

Pek çok inorganik kimyasal ürün çökelti olarak elde edilir ve sonraki işlemlere geçmeden önce bunların çöktürülmesi gerekir. Filtreden geçirilmesi gereken sıvı hacmi çok yüksek olacağı için tüm reaksiyon kütlelerini filtreden geçirmeye çalışmak ekonomik olmayacaktır, bu yüzden karışım katı içeriğine göre derişik hale getirilir. Bu da katı parçacıkların yer çekimi etkisiyle bekleme tankının tabanına çökmesini sağlayarak gerçekleştirilir. Bu işlem çöktürme olarak bilinir. Tankın boyutu askıda katı parçacıkların boyutuna ve konsantrasyonuna göre belirlenir, parçacıkların belirli bir derinliğe inmesi için gereken süre de tankın boyutuna bağlıdır. Tabana çöken parçacıklar %20-50 oranında katı madde içerebilen çamur veya bulamaç oluşturur. Bu çamur veya bulamaç tank tabanından kolayca pompalanır ve derişik bulamaç olarak filtre sistemine gönderilir. Çöktürme, kalsiyum klorür, çöktürülmüş kalsiyum karbonat, sodyum bikarbonat ve sodyum perborat vb. üretiminde uygulanır.

11.2.3 Filtrasyon

Filtrasyon işleminde genellikle %50'nin üzerinde su içeren ıslak madde, gözeneklerin veya deliklerin suyun geçebileceği kadar büyük fakat katı parçacıkların geçemeyeceği kadar küçük olduğu bir membrana gönderilir.

Filtreler, bir uçtan bulamacın beslendiği, diğer uçta maddenin bant üzerinden kazınarak boşaltıldığı, makaralar üzerinde sürekli bir şerit üzerinde hareket eden basit örgülü banttıan oldukça yüksek basınçta çalışan ve sürekli üretime benzer şekilde bir dizi karmaşık işlemin sırayla yapıldığı çok gelişmiş otomatik makineler (ör. TiO_2 üretiminde gelişmiş filtreler) kadar tip ve çeşit bakımından oldukça farklılık göstermektedir.

Bir madde katmanı merkezde oluşmaya başladığında uzaklaştırılan sıvı bu katmandan geçmek zorunda kalır. Bunun için itici kuvvet uygulanması gerekir. İtici kuvvet yer çekimi olabilir ancak genel olarak pompa yardımıyla basınç uygulanması gerekir. Genellikle bu basınç bulamaç aracılığıyla uygulanır, ancak filtrelerin önemli bir bölümü şeffaf likör tarafında vakum kullanır (ör. soda külü prosesinde sodyum bikarbonat filtreleri).

Ana faktörler, sıvının viskozitesi, filtre kekinin derinliği ve gözenekliliğidir. İdeal olan derinliği veya kalınlığı düşük, gözenekliliği yüksek, viskoziteyi ise düşük tutmaktır. Derinlik küçük olduğunda keki çıkarmak için sık sık çalışmaya ara vermek gerekeceğinden, büyük olduğunda ise direnç daha yüksek ve dolayısıyla filtreleme süresi daha uzun olacağından derinliğin iyi ayarlanması gerekir. Gözeneklilik büyük ölçüde katı maddelerin parçacık boyutunun bir işlevidir. Pek çok küçük parçacıktan oluşan katı madde, kaba taneli bir malzemeden çok daha düşük bir gözenekliliğe sahip olacaktır. Filtrasyon için en iyi parçacık boyutunu elde etmek için çöktürme koşulları dikkatli bir şekilde kontrol edilmelidir. Son olarak, viskozite, sıcaklık arttıkça sıvı viskozitelerinin büyük ölçüde azalmasından faydalanarak azaltılabilecek bir faktördür.

Filtrasyon, LVIC-S endüstrisinde örneğin alüminyum sülfat, soda külü, çinko sülfat, çinko klorür ve silika jel üretiminde kullanılmaktadır.

11.2.4 Kurutma

Bu, özellikle ürünlerin çoğunu depolanmadan, paketlenmeden veya dağıtılmadan önce kurutulması gereken katı maddelerin oluşturduğu inorganik kimyasal sektöründe önemli bir işlemdir.

Kurutma genel olarak bir katıda istenmeyen suyun uzaklaştırılması olarak anlaşılmaktadır. Pek çok LVIC-S prosesinde katı ürün çöktürülür ve ardından filtrelenir. Bu işlemler sonucunda %10-30 arasında su içeriği kalır ve bunun büyük bir bölümünün uzaklaştırılması gerekir. Bu da ıslak madde nispeten kuru gaz akımında (genellikle hava) ısıtılarak gerçekleştirilir.

Kurutma genellikle iki adımlı bir proses olarak düşünülür. Öncelikle katının yüzeyinin tamamen ıslak olduğu varsayılır ve kurutmayla su buharlaştırılarak gaz akımına aktarılır. Kurutma işlemi devam ettikçe katının boşluklarında kalan su sıcak kuru gaz akımıyla uzaklaştırıldığında olduğu gibi hızlı bir şekilde yüzeye yayılamadığından katının yüzeyinde bölgeler oluşur. İlk aşamada kurutma, sıcaklık ve gaz hızına bağlı olarak sabit bir hızda gerçekleşir. İkinci aşamaya ulaşıldığında kurutma hızı zamanla sürekli olarak azalır. En sonunda daha fazla kurutmanın mümkün olmadığı bir aşamaya ulaşılır (denge nem içeriğine ulaşılır).

LVIC-S sektöründe püskürtmeli kurutucular veya yatay döner tamburlu kurutucular gibi pek çok farklı tipte endüstriyel kurutucular kullanılır. Sürekli kurutucular genellikle yatayda hafif bir açıyla yerleştirilmiş büyük boru şeklinde döner tamburlardır. Islak madde üstten, sıcak gazlar alttan girerek karşıt akım oluşturulur. Tamburun yavaş dönmesi maddenin makineden geçiş sırasında sıcak gazların içinden aşağı akmasına neden olarak büyük bir yüzey alanı kurutma işlemine maruz kalır.

Kurutma, örneğin alüminyum florür, sodyum bikarbonat, sodyum tripolifosfat, sodyum perborat ve diğer pek çok LVIC-S endüstrisi ürününün üretiminde uygulanır.

11.3 Ek 3- LVIC-S endüstrisinde teknoloji kullanımı, tesis tasarımı, bakım, işletme, çevre koruması ve tesisin işletmeden çıkarılması için iyi çevre uygulamaları (GEP)

LVIC-S endüstrisinde teknoloji kullanımı, tesis tasarımı, bakım, işletme, çevre koruması ve tesisin işletmeden çıkarılması için iyi çevre uygulamaları (GEP) ile ilgili sonuçlar çıkarılırken esas alınan hususlar konusunda şeffaflık ve açıklık sağlamak için Bölüm 2 ila 7 arasındaki proseten farklı olarak bu belge kullanıcısının özellikle Bölüm 1 ve Bölüm 8'e bakması önerilir.

Aşağıdakilerle ilgili MET-Ref'lerde ilave bilgilere ulaşılabilir:

- Kimya Sektöründe Ortak Atık Su ve Atık Gaz Arıtma/Yönetim Sistemleri (CWW)
- Depolama Kaynaklı Emisyonlar (ESB)
- Büyük Yakma Tesisleri (BYT)
- Endüstriyel Soğutma Sistemleri (CV)
- Genel İzleme İlkeleri (MON)
- Enerji Verimi (ENE)- şu an hazırlık aşamasında.

Son olarak bu belgenin kullanıcısı, AB Üye Devletlerdeki büyük endüstriyel tesislerin yıllık emisyonlarıyla ilgili bilgiye ulaşabilecekleri Avrupa kirletici emisyon kaydına (AKEK) da bakmalıdır [12, Avrupa Çevre Ajansı, 2004]. Bununla birlikte, şu an mevcut olan AKEK'in yerine Avrupa KSTK'nin geleceğine ve yeni rejime göre raporlamanın 2009'dan itibaren yayımlanmaya başlayacağına dikkat edilmelidir. AKEK ve E-KSTK'de emisyon seviyelerinin yalnızca belirtilen eşik değerin üzerindeyse bildirilmesi gerekiyordu.

Okuyucu, GEP sonuçlarından bazılarının ardından daha ayrıntılı bir açıklamanın verildiğine dikkat etmelidir, bu açıklama söz konusu GEP sonucunu gerekçelendiren bir not olarak düşünülebilir.

11.3.1 LVIC-S endüstrisinde teknoloji kullanımına ilişkin GEP

LVIC-S endüstrisinin çok farklı özellikler barındırdığı ve çok sayıda prosesin ve proses yönteminin kullanıldığı göz önüne alındığında LVIC-S endüstri sektöründe teknoloji kullanımına ilişkin tek bir evrensel genel GEP tanımlamak mümkün değildir.

Sektör seviyesinde teknoloji kullanımına ilişkin GEP ile ilgili ayrıntılı sonuçlar çıkarmanın makul olmadığı kabul edilir ve bu nedenle LVIC-S endüstrisinde teknolojinin kullanımına ilişkin üç GEP sonucu aşağıda sunulmaktadır.

Teknolojik olarak mümkün ve ekonomik olarak uygulanabilir koşullar altında maliyetleri ve faydaları göz önünde bulundurarak LVIC-S endüstrisinde teknoloji kullanımına ilişkin GEP şu şekildedir:

1. Daha yüksek hammadde ve enerji verimi sunan proses veya proses yöntemlerinin kullanılması - bkz. Bölüm 1.1.3, 1.1.4, 1.2, 1.3, 1.4, 8.1, 8.2, 8.3, 8.4, 8.7, 8.8 ve 8.9.

Aynı LVIC-S ürününün üretiminde alternatif prosesler (veya proses yöntemlerinin) kullanmanın teknik ve ekonomik olarak mümkün olduğu durumlarda ve diğer temel seçim kriterlerinin benzer olduğu durumlarda yeni veya büyük ölçüde değiştirilmiş LVIC-S tesislerinin işletmecileri, genel olarak çevre üzerindeki etkinin de azalmasını sağlayacağından daha iyi genel hammadde ve enerji verimi sunan prosesi (veya proses yöntemini) kullanması daha muhtemeldir.

2. LVIC-S endüstrisinde kullanılmak üzere daha temiz teknoloji geliştirme olanaklarının araştırılması – bkz. Bölüm 1.1.3, 1.1.4, 1.2, 1.3, 1.4, 8.1, 8.2, 8.3, 8.4, 8.7, 8.8 ve 8.9.

LVIC-S endüstrisinde teknoloji kullanımıyla ilgili kriterleri seçerken yeni, büyük ölçüde değiştirilmiş ve mevcut tesislerin işletmecileri, EKÖK Direktifi Ek IV'de yer alan hususlarla uyumlu hale getirilmiş, daha temiz, çevre dostu ve ekonomik olarak uygulanabilir teknolojiler geliştirme olanaklarını dikkate almalı ve takip etmelidir.

Aynı LVIC-S ürününün üretiminde alternatif hammaddeler kullanmanın bir seçenek olduğu, proste yapılacak değişikliklerin mümkün, teknik ve ekonomik açıdan uygulanabilir olduğu durumlarda ve LVIC-S tesis sahasının tüm öncül adımlarıyla ilgili diğer temel seçim kriterlerinin çevre üzerindeki etkiyle birlikte bir bütün olarak dikkate alındığı durumlarda (ör. yaşam çevrimi değerlendirmesi) LVIC-S tesislerinin işletmecileri, proste malzeme verimini artırmayı, en yüksek kalitede ürüne ulaşmayı ve emisyonları azaltmayı sağlayacak özelliklerde hammaddeler seçmeyi düşünmelidir.

3. LVIC-S tesislerinde kullanılan (veya kullanılacak) proseslerin çevresel performansının sektörel, bölgesel veya ulusal ölçütlerle karşılaştırılması - bkz. Bölüm 1.1.3, 1.1.4, 1.2, 1.3, 1.4, 8.1, 8.2, 8.3, 8.4, 8.7, 8.8 ve 8.9.

LVIC-S endüstrisinde teknoloji kullanımıyla ilgili kriterleri seçerken yeni, büyük ölçüde değiştirilmiş ve mevcut LVIC-S tesislerinin işletmecileri, yeni LVIC-S tesislerinde kullanılan veya kullanılması düşünülen proseslerin çevresel performansını, ekonomik uygulanabilirlik, proste malzeme ve enerji verimi, girdi maddelerin seçimi, havaya salınan emisyonlar, suya yapılan boşaltımlar ve katı atık oluşumu dahil olmak üzere sektörel, bölgesel veya ulusal ölçütlerle karşılaştırmak için gerekli adımları atmalıdır.

11.3.2 LVIC-S endüstrisinde tesis tasarımına ilişkin GEP

LVIC-S endüstrisinde tesis tasarımına ilişkin aşağıda belirtilen iki GEP sonucu, sürekli prosesle işletilen yeni veya büyük ölçüde değiştirilmiş tesisler için geçerlidir. Ancak, birçok kesikli işlem, tesis temizliği ve bakımdan oluşan tam döngünün dikkate alınması kaydıyla farklı düzeyde de olsa kesikli prosesle işletilen tesisler için de uygulanabilir.

LVIC-S endüstrisinde tesis tasarımına ilişkin GEP:

1. Tesisin çevre üzerindeki etkisinin genel olarak değerlendirilmesini ve azaltılmasını sağlamak için tesis yüklenicisinden proses ve tesisle ilgili tüm bilgileri sunmasını talep etmek ve sağlamak - bkz. Bölüm 1.1.3, 1.3, 1.4.2, 1.4.3, 1.4.3.1, 1.4.3.2, 2.4.1, 8.1, 8.2, 8.3, 8.4, 8.5.3, 8.6.1, 8.7, 8.8.1.3, 8.8.1.4, 8.8.1.6, 8.8.2.1, 8.8.2.3, 8.8.3 ve 8.8.3.1.

Yeni veya büyük ölçüde değiştirilmiş LVIC-S tesisinin işletmecisi, yeni veya büyük ölçüde değiştirilmiş tesisin çevre üzerindeki etkisinin genel olarak değerlendirilmesini ve azaltılmasını sağlamak için proses lisans sahibinden, mühendislik tasarım şirketinden veya tesis yüklenicisinden aşağıdaki proses ve tesisle ilgili bilgileri, verileri ve rakamları istemelidir:

- 1.1. İşletmecinin tesisi yüksek bir malzeme verimiyle işletmesini ve tesisin çevre üzerindeki etkisini azaltmasını sağlamak için reaksiyon verimlerini, stokiyometrik ve garanti edilen tüketim rakamlarını gösteren proses malzeme dengesi, varsayılan tesis kayıpları ve tesisten suya, havaya ve toprağa boşaltılan atık sularla ilgili nicel ve nitel veriler

- 1.2. İşletmecinin tesisi garanti edilen enerji tüketim rakamlarına göre yüksek bir enerji verimi seviyesinde işletmesini, proste enerji tasarrufu sağlamasını ve ayrıca tesisle bağlantılı enerji üretim tesislerinin çevre üzerindeki etkisini azaltmasını sağlamak için enerji girdi ve çıktılarının farklı biçimleri ve miktarları, reaksiyon ısısı, enerji dönüşüm verimi ve enerji kayıpları dahil olmak üzere proses ait enerji dengeleri (hem teorik hem gerçek)
- 1.3. Tesisin optimum kapasite aralığında işletilmesi, proste yüksek enerji ve malzeme veriminin korunması, kaynakların verimli kullanılması ve tesisin çevre üzerindeki etkisini azaltmak için tesisin işletimsel esneklik oranı ve tesisin varsayılan üretim faktörü ve nominal yıllık kapasitesi dahil olmak üzere tasarlanan günlük kapasitesiyle ilgili rakamlar
- 1.4. İşletmecinin işletmeye alma, işletmeden çıkarma ve anormal çalışma sırasında pik tüketim ve emisyon oranlarını en aza indirmesini, prosesin güvenliğini korumasını ve tesisin çevre üzerindeki etkisini azaltmasını sağlamak için işletmeye alma, işletmeden çıkarma ve anormal çalışma koşulları için proses kontrol prosedürleri dahil olmak üzere işletme kılavuzları.

Yukarıda 1.1-1.4 arasında belirtildiği gibi bu dokümantasyon mevcut olmalıdır ancak bazı durumlarda gizlilik nedeniyle paylaşılabilir.

2. Proseslerde yüksek malzeme ve enerji verimi sağlamak, kaçak emisyonları azaltmak ve LVIC-S tesislerinin çevre üzerindeki etkisini en az indirmek için tesislerin entegre tesis tasarımı doğrultusunda tasarlanmasını ve inşa edilmesini sağlamak - bkz. Bölüm 1.1.3, 1.3, 1.4.2, 1.4.3, 8.1, 8.2, 8.3, 8.4, 8.6.1, 8.7, 8.8.1.4, 8.8.1.6, 8.8.2.1, 8.8.2.3, 8.8.3, 8.8.3.1 ve 8.9.

Tesisler arasında verimli malzeme ve enerji akışları sağlamak, kaçak emisyonları azaltmak ve LVIC tesislerinin çevre üzerindeki etkisini en az indirmek için yeni veya büyük ölçüde değiştirilmiş LVIC-S tesislerinin işletmecileri, tesislerin entegre tesis tasarımı doğrultusunda tasarlanmasını ve inşa edilmesini, inorganik kimyasal endüstri kompleksinin yerleşimine uygun olmasını ve LVIC-S endüstri tesisinde öncül ve ardıl proses tesislerine ve altyapılarına bağlanmasını sağlamak için gerekli önlemleri almalıdır.

11.3.3 LVIC-S endüstrisinde tesis tasarımına ilişkin GEP

LVIC-S endüstrisinde tesis bakımına ilişkin üç GEP sonucu aşağıda verilmekte olup yeni veya büyük ölçüde değiştirilmiş tesislere ve mevcut tesislere değişen düzeylerde uygulanabilir:

LVIC-S endüstrisinde tesis bakımına ilişkin GEP:

1. Yeni veya büyük ölçüde değiştirilmiş tesisin çevre üzerindeki etkisinin değerlendirilmesini ve azaltılmasını sağlamak için yükleniciden tesis ve tesis bakımıyla ilgili bilgilerin istenmesi ve alınması - bkz. Bölüm 1.1.3, 1.4.2, 1.4.3, 1.4.3.1, 2.4.1, 8.1, 8.6.1, 8.6.2, 8.7, 8.8.1.3, 8.8.1.4, 8.8.1.6, 8.8.2.1, 8.8.2.3 ve 8.9.

Yeni veya büyük ölçüde değiştirilmiş LVIC-S tesisinin işletmecisi, yeni veya büyük ölçüde değiştirilmiş tesisin çevre üzerindeki etkisinin genel olarak değerlendirilmesini ve azaltılmasını sağlamak için proses lisans sahibinden, mühendislik tasarım şirketinden veya tesis yüklenicisinden aşağıdaki proses ve tesisle ilgili bilgileri istemelidir:

- 1.1. Tesisin planlanan işletme döngüsü içinde çevre üzerindeki etkisini genel olarak değerlendirilmesini ve azaltılmasını sağlamak için ekipman temizliği amaçlı tesisi durdurma sayısı ve sıklığı dahil olmak üzere genel tesis bakım çevriminde tesisin durdurulması ile ilgili bilgiler (planlanan ana bakım kesintileri arasında genellikle birkaç yıl vardır
- 1.2 Tesisin çevre üzerindeki etkisini azaltmak için temel ön koşullar arasında olan anormal işletme koşullarının fazla sayıda olmasını önlemek ve tesisi işletmeye alma ve işletmeden çıkarma sayısını azaltmak amacıyla tesisi işletmeye almadan önce ekipmanın kontrol edilmesi ve hata bulma testi dahil olmak üzere koruyucu bakım programı.
2. Planlı duruşların en aza indirilmesi ve kontrolsüz emisyonların önlenmesi için tesisin bakım ve temizlik sırasında kolayca erişilecek şekilde tasarlanmasını ve inşa edilmesini sağlamak - bkz. Bölüm 1.1.3, 1.4.2, 1.4.3, 2.4.1, 3.2.4.2, 8.1, 8.6.1, 8.7, 8.8.1.3, 8.8.1.4, 8.8.1.6, 8.8.2.1, 8.8.3.1 ve 8.9

Plansız duruşları en aza indirmek ve kontrolsüz emisyonları önlemek için LVIC-S tesislerinin işletmecileri, tesislerinin temizlik ve bakım sırasında kolayca erişilebilecek, proses ekipmanındaki önemli parçalar yedek ekipmanla değiştirilebilecek ve LVIC-S endüstri kompleksi, tesisleri, tesis bölümleri ve boru sistemi ve enstrümantasyonda proses ortamı sızıntılarını kontrol altına alacak şekilde tasarlanmasını ve inşa edilmesini sağlamak için gerekli önlemleri almalıdır.
3. Tesisin çevre üzerindeki etkisini azaltmak için mevcut LVIC-S tesisleri için koruyucu bakım programı hazırlamak ve buna bağlı kalmak - bkz. Bölüm 1.1.3, 1.4.2, 1.4.3, 1.4.3.1, 2.4.1, 8.1, 8.6.1, 8.6.2, 8.7, 8.8.1.3, 8.8.1.4, 8.8.2.1, 8.8.3.1 ve 8.9.

Tesisin işletmeye alınma ve işletmeden çıkarılma sayısını azaltmak, tesisteki anormal işletme koşullarını önlemek ve tesisin çevre üzerindeki etkisini azaltmak için mevcut LVIC-S tesislerinin işletmecileri (genellikle inorganik kimyasal endüstri kompleksi içinde işletilen eski tesisler) işletmeye alma öncesi arıza bulma testi ve kontrolleri kapsayan koruyucu bakım programı hazırlamalı ve buna bağlı kalmalıdır.

11.3.4 LVIC-S endüstrisinde tesis işletimine ilişkin GEP

LVIC-S endüstrisinin karmaşıklığı, kullanılan proses sayısı, proses ortamı ve atık su hacminin yüksekliği ve bu endüstrinin çevre üzerindeki hem birincil hem de boru sonu atık su arıtma önlemlerini gerektirecek boyuttaki etkisi dikkate alındığında (Bölüm 1.1.3 ve 1.3'e ve Bölüm 2-7'ye bakın) burada yalnızca LVIC-S endüstrisinde tesis işletimi için en karakteristik GEP'in sunulması makul görülmüştür.

Mevcut LVIC-S tesisleri ve yeni veya büyük ölçüde değiştirilmiş tesisler için farklı düzeylerde geçerli, LVIC-S endüstrisinde tesis işletimi ile ilgili dört GEP sonucu şu şekildedir:

LVIC-S endüstrisinde tesis işletimine ilişkin GEP:

- 1 Çevre üzerindeki etkiyi azaltmak için LVIC-S ürünlerinin üretimi sırasında kullanılan hammaddelerin kalitesini kontrol etmek - bkz. Bölüm 1.1.3, 1.1.4, 1.2, 1.3, 1.4, 8.1, 8.2, 8.3, 8.4, 8.7, 8.8 ve 8.9.

LVIC-S ürünlerinin üretiminde kullanılan hammaddelerin kalitesi (hem kimyasal bileşimi hem fiziksel parametreler) çevre üzerinde doğrudan ve/veya dolaylı etkiye sahiptir. Hammaddelerin kalitesi, genel olarak tesisteki LVIC-S proseslerinden çıkan emisyonlar üzerinde etkiye sahiptir. Söz konusu LVIC-S prosesi ve tesisinde kullanılan işletme prosedürleri doğrultusunda hammaddeler kalite kontrolünden geçirilmelidir. Bu bağlamda özellikle önemli olan işlenemeyen (işlenen hammaddenin kalitesi ve türüyle doğrudan ilgilidir) ve işlenebilen (geri dönüştürülebilen, yeniden işlenebilen ve kullanılabilen atıklar) atıklar dahil olmak üzere proseste oluşan atıklar ve yan ürünler konusudur. Daha temiz teknolojilerle ilgili Bölüm 1(2)'ye bakın.

- 2 İşletilen LVIC-S prosesinde kullanılan hammadde ve enerji miktarının proses tasarım paketindeki tüketim rakamlarıyla karşılaştırılarak kontrol edilmesi - bkz. Bölüm 1.1.3, 1.1.4, 1.2, 1.3, 1.4, 8.1, 8.2, 8.3, 8.4, 8.7, 8.8 ve 8.9.

Temel mühendislik tasarım paketindeki tüketim rakamlarıyla karşılaştırılan, LVIC-S prosesinde kullanılan hammadde ve enerjiye ait gerçek işletme tüketim rakamları proseste malzeme ve enerji verimine ait çok önemli göstergelerdir. Bunlar, tesis işletiminin geliştirilmesi konusunda proses rehberi ve proses optimizasyonu ve tesisin çevre üzerindeki etkisinin azaltılması için önemli bir yardımcı araç olarak kullanılabilirler. LVIC-S endüstri sektöründe işletilen benzer tesislerle proses performansı karşılaştırmalarından ayrı olarak LVIC-S tesisinde yapılan proses deneme testleri de (ör. Sorumlu Bakım ve EMAS programları ve prosedürleri kapsamında) bir iyileştirme olanağıdır.

- 3 Tesisin yüksek bir enerji verim seviyesiyle işletilmesi ve çevre üzerindeki etkinin azaltılması için teknik ve ekonomik açıdan uygulanabilir olduğu durumlarda LVIC-S tesisinin kombine ısı ve güç (CHP) sistemiyle entegre edilmesi - bkz. Bölüm 1.1.3, 1.3, 1.4.2, 1.4.3, 1.4.3.1, 1.4.3.2, 2.3.7, 2.4.2, 8.1, 8.5.3, 8.8.1.6, 8.8.3 ve 8.8.3.1.

Tesisin yüksek enerji verim seviyesiyle işletilmesini sağlamak, proseste enerji tasarrufu yapmak ve tesisle bağlantılı enerji üreten tesislerin çevre üzerindeki etkisini azaltmak için teknik (ör. tesiste yeterli alan bulunması) ve ekonomik açıdan uygulanabilir olduğu durumlarda yeni veya büyük ölçüde değiştirilmiş tesislerin ve mevcut LVIC-S tesislerinin işletmecileri, tesislerin sahadaki kombine ısı ve güç (CHP) sistemleriyle entegre edilmesini sağlamak için gerekli adımları atmalıdır.

- 4 Teknik ve ekonomik açıdan uygulanabilir olduğu durumlarda LVIC-S tesisinin çevre üzerindeki etkisini azaltmak için birincil prosesle ilgili önlemlerin uygulanması- bkz. Bölüm 1.1.3, 1.3, 1.4.2, 1.4.3, 8.1, 8.5.3, 8.8.3 ve 8.8.3.1.

Yalnızca mümkün ve teknik ve ekonomik açıdan uygulanabilir olduğu durumlarda LVIC-S tesislerinin işletmecileri, ikincil boru sonu önlemlerini uygulamadan önce LVIC-S tesisinin çevre üzerindeki etkisini azaltacak birincil prosesle ilgili önlemlerin uygulanmasını düşünmelidir. Birincil prosesle ilgili önlemler, prosesteki arızaların veya verimlilik kayıplarının sebeplerine değil nedenlerine yöneliktir ve bu nedenle özellikle birincil önlemlerin belirli bir LVIC-S tesisine ait proses tasarımının ilk aşamasında öngörüldüğü durumlarda ikincil boru sonu önlemlerinden genellikle daha etkilidirler.

11.3.5 LVIC-S endüstrisinde çevresel etkinin azaltılmasına ilişkin GEP

Bölüm 8.10'da bahsedildiği gibi LVIC-S tesisleri için MET, bir çevre yönetim sistemi uygulamak ve buna bağlı kalmaktır. Bu MET ve Bölüm 2-7 arasında yer alan prosese dahil edilen Mevcut En İyi Tekniklerden ayrı olarak LVIC-S endüstrisinin çevresel etkisini azaltmak için tüm LVIC-S tesislerine uygulanabilecek sekiz GEP aşağıda açıklanmaktadır.

LVIC-S endüstrisinde çevresel etkinin azaltılmasına ilişkin GEP:

1. Kanıtlanmış toz giderme sistemleri kullanarak ve mevcut toz giderme tekniklerini birleştirerek toz emisyonlarını azaltmak - bkz. 1.3, 1.4, 8.1, 8.2, 8.2.3.7, 8.2.4, 8.2.4.1, 8.7, 8.8 ve 8.9.
2. Birincil prosesle ilgili koruyucu teknikleri ve ikincil boru sonu azaltma tekniklerini uygun şekilde birleştirerek havaya salınan gaz emisyonlarının azaltılması - bkz. Bölüm 1.3, 1.4, 8.1, 8.2, 8.2.1, 8.2.2, 8.2.3, 8.2.4, 8.2.4.1, 8.6.1, 8.6.2, 8.7, 8.8 ve 8.9.
3. Proses, koruma ve en aza indirme önlemleri (tesisın atmosfer basıncının altında işletilmesi, tesisın izlenmesi ve bakımı, ekipmanların kapatılması vb.) uygulayarak havaya difüz emisyonların azaltılması - bkz. Bölüm 1.3, 1.4, 8.1, 8.2, 8.2.1, 8.2.2, 8.2.3, 8.2.4, 8.2.4.1, 8.6.1, 8.6.2, 8.7, 8.8 ve 8.9.
4. Enerji tasarrufu sağlamak ve enerji üretiminden kaynaklı emisyonları azaltmak için mevcut enerji geri kazanımı ve kullanım tekniklerini (proseste ısı değişimi, enerji geri kazanım kazanları, düşük basınçlı buhar üretimi vb.) kullanarak havaya salınan proses akımlarından enerji geri kazanımı sağlamak - bkz. Bölüm 1.1.3, 1.3, 1.4, 8.1, 8.5.3, 8.7, 8.8, 8.8.1.6, 8.8.3, 8.8.3.1 ve 8.9.
5. Suyu salımları önleyen, atık su boşaltımlarını en aza indiren önlemler uygulayarak ve atık su toplama ve arıtma sistemleri (tesis içi arıtma, birincil arıtma ve ikincil/üçüncül arıtma) kullanarak inorganik bileşiklerin suya emisyonlarını azaltmak - bkz. Bölüm 1.1.3, 1.3, 1.4, 8.1, 8.3, 8.3.1, 8.3.2, 8.3.3, 8.3.4.1, 8.3.4.2, 8.3.4.3, 8.3.4.4, 8.7, 8.8, 8.8.1.6, 8.8.3.1 ve 8.9.
6. Boşaltılan atık suların sucul ortam üzerindeki etkisini en aza indirmek için uygun hammaddeler seçerek, suya salımları azaltacak önlemler (ör. katıların birikmesi) uygulayarak ve askıda katı maddelerin ve ağır metallerin alıcı su ortamında tamamen dağılmasını sağlayarak ağır metal ve askıda katı madde içeren atık suların temiz sulara veya deniz suyuna boşaltılmasını azaltmak - bkz. Bölüm 1.1.3, 1.3, 1.4, 8.1, 8.3.1, 8.3.2, 8.3.3, 8.3.4.1, 8.3.4.2, 8.3.4.3, 8.3.4.4, 8.4.1, 8.4.2, 8.4.3, 8.7, 8.8, 8.8.1.6, 8.8.3.1 ve 8.9, ayrıca Bölüm 2 - 7.
7. Hammadde seçimi, katı atıkların işlenip satılabilir yan ürüne dönüştürülerek kullanılması ve katı atıkların çevre için daha az zararlı hale getirilmesi dahil olmak üzere atık yönetimine dayalı atık önleme ve atık kullanma önlemlerini birleştirerek toprağa atılan katı atıkların azaltılması - bkz. Bölüm 1.1.3, 1.3, 8.1, 8.4.2, 8.4.3, 8.7, 8.8, 8.9 ve Bölüm 2 - 7.
8. Döküntülerin, ürün atıklarının veya kapalı malzemelerin proses geri kazandırılması - bkz. Bölüm 1.1.3, 1.3, 8.1, 8.4.2, 8.4.3, 8.7, 8.8, 8.9 ve Bölüm 2 - 7.

11.3.6 LVIC-S endüstrisinde tesisi işletmeden çıkarmaya ilişkin GEP

LVIC-S endüstrisinde tesisi işletmeden çıkarmaya ilişkin iki GEP sonucu aşağıda verilmekte olup yeni veya büyük ölçüde değiştirilmiş tesislere ve mevcut tesislere değişen düzeylerde uygulanabilir:

1. Yeni tesisi tasarlama aşamasında tesisi işletmeden çıkarmanın çevresel etkilerine gereken önemin verilmesini ve tesisin ömrünü doldurduktan sonra işletmeden çıkarma işlemleri kolay, temiz ve ucuz yapılacak şekilde tasarlanmasını ve inşa edilmesini sağlamak- bkz. Bölüm 1.1.3, 1.4.2, 1.4.3, 8.1 ve 8.9.
2. Üretim kesin olarak durdurulduktan sonra LVIC-S tesislerinin yer ve yeraltı suyu kirliliğine ilişkin çevresel riskler en aza indirilecek şekilde işletmeden çıkarılmasını ve üretim sahasını düzgün halde bırakılmasını sağlamak. Düzeltme eylemleriyle ilgili her türlü karar, bölgesel durum her açıdan dikkate alınarak (ör. kirleticisi, yol ve alıcılar) yapılan bir risk değerlendirme çalışmasından sonra verilmelidir- bkz. Bölüm 1.1.3, 1.4.2, 1.4.3, 3.3.3.6, 8.1 ve 8.9.