

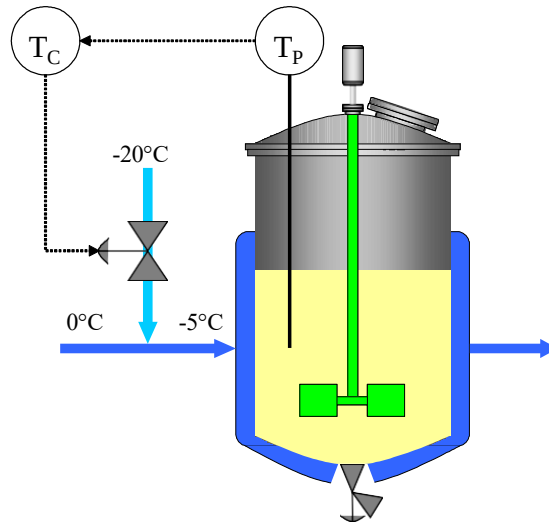


AVRUPA KOMİSYONU

Organik İnce Kimyasalların İmalatı için
Mevcut En İyi Tekniklere İlişkin

Entegre Kirlilik Önleme ve Kontrol Referans Belgesi

Ağustos 2006



Bu belge, aşağıda belirtilen belgeler dizisinin bir parçasıdır (bu belgenin hazırlandığı dönemde tüm belgeler tamamlanmamıştır):

... Mevcut En İyi Tekniklere İlişkin Referans Belge	Kod
Büyük Yakma Tesisleri	LCP
Madeni Yağ ve Gaz Rafinerileri	REF
Demir ve Çelik Üretimi	I&S
Demir İçeren Metalleri İşleme Endüstrisi	FMP
Demir Dışı Metal Endüstrileri	NFM
Demirhaneler ve Dökümhaneler Endüstrisi	SF
Metal ve Plastik Maddelerin Yüzey İşlemesi	STM
Çimento ve Kireç İmalat Endüstrisi	CL
Cam İmalat Endüstrisi	GLS
Seramik İmalat Endüstrisi	CER
Büyük Hacimli Organik Kimyasal Endüstrisi	LVOC
<i>Organik İnce Kimyasalların İmalatı</i>	<i>OFC</i>
Polimer Üretimi	POL
Klor-Alkali Üretim Endüstrisi	CAK
Büyük Hacimli İnorganik Kimyasallar - Amonyak, Asit ve Gübre Endüstrileri	LVIC-AAF
Büyük Hacimli İnorganik Kimyasallar - Katılar ve Diğerleri	LVIC-S
Özel İnorganik Kimyasalların Üretimi	SIC
Kimya Sektöründe Yaygın Atık Su ve Atık Gaz Arıtma/Yönetim Sistemleri	CWW
Atık Arıtma Endüstrileri	WT
Atık Yakma	WI
Madencilik Faaliyetlerinde Artık ve Atık Kayaç Yönetimi	MTWR
Kağıt Hamuru ve Kağıt Endüstrisi	PP
Tekstil Endüstrisi	TXT
Post ve Deri Tabaklama	TAN
Mezbaha ve Hayvan Yan Ürünleri Endüstrileri	SA
Gıda, İçecek ve Süt Endüstrileri	FDM
Yoğun Kümes Hayvancılığı ve Domuz Yetiştiriciliği	ILF
Organik Çözücülerin Kullanımı ile Yapılan Yüzey İşlemleri	STS
Endüstriyel Soğutma Sistemleri	CV
Depolama Emisyonları	ESB
Referans Belge...	
İzlemeye İlişkin Genel İlkeler	MON
Ekonomi ve Çapraz Ortam Etkileri	ECM
Enerji Verimliliği Teknikleri	ENE

Taslak ve nihai belgelerin elektronik sürümleri genel erişime açık olup <http://eippcb.jrc.es> adresinden indirilebilir.

YÖNETİCİ ÖZETİ

Organik İnce Kimyasalların İmalatı için Mevcut En İyi Tekniklere (MET) İlişkin Entegre Kirlilik Önleme ve Kontrol Referans Belgesi (MET-Ref), 96/61/EC sayılı Konsey Yönergesi (EKÖK-Entegre Kirlilik Önleme ve Kontrolü Yönergesi) Madde 16(2) uyarınca gerçekleştirilen bilgi alışverişini yansıtmaktadır. Bu yönetici özetinde temel bulgular, başlıca MET sonuçları ve ilgili tüketim ve emisyon seviyeleri açıklanmaktadır. Yönetici özeti, belgenin amaçlarının, ne maksatla kullanılması gerektiğinin ve hukuki hususların açıklandığı önsöz ile birlikte okunmalıdır. Tek başına ayrı bir belge olarak okunması ve anlaşılması mümkün olmakla birlikte, özet niteliğinde olduğundan, belgenin bütünü için söz konusu olan tüm karmaşık hususlar yönetici özetinde sunulmamaktadır. Bu nedenle özetin, MET karar alma sürecinde bir araç olarak belgenin tümünün yerini alması amaçlanmamaktadır.

Bu belgede, çok amaçlı tesislerde organik kimyasalların toplu üretimine odaklanılmakta ve çok çeşitli organik kimyasalların üretimi ele alınmaktadır, ancak bunların tümü Yönerge EK 1'de açıkça belirtilmemiştir. Liste kesin olmamakla birlikte örneğin boyalar ve pigmentler, bitki koruyucu ürünler ve biyositler, eczacılık ürünleri (kimyasal ve biyolojik prosesler), organik patlayıcılar, organik ara ürünler, özel yüzey aktif maddeler, aromalar, kokular, feromonlar, plastikleştiriciler, vitaminler, optik parlaticılar ve alev geciktiriciler gibi ürünleri içermektedir. Büyük miktarlarda üretimin sınırlandırılmasına yönelik herhangi bir eşik belirlenmemiştir. Bundan dolayı bir OFC üretim sahasında, daha büyük miktarlarda ürünler için kesikli, yarı kesikli ve sürekli olarak işletilen özel üretim hatlarının da yer alabileceği ima edilmektedir.

I. Sektör ve çevresel sorunlar

Organik ince kimyasal üreticileri, genellikle çok amaçlı tesislerde kesikli proseslerle düşük miktarlarda imal edilen, tipik olarak yüksek katma değere sahip çeşitli kimyasal maddeler üretmektedir. Bu maddeler, bir saflık şartını karşılamaları veya belli bir etkiye sahip olmalarına dayanarak oldukça çeşitli son kullanıcı pazarlarına hizmet eden, çoğunlukla başka kimyasal şirketleri olan şirketlere satılır. OFC üreticileri çok küçük işletmelerden (<10 personel) devasa çok uluslu şirketlere (>20000 personel) kadar değişebilen büyüklüklerde olup, tipik üretim sahalarında 150 ila 250 personel istihdam edilmektedir.

İnce organik ara ürünlerin ve ürünlerin kimyası çok geniş çeşitlilik gösterir. Ancak uygulamada kullanılan işlem/proses sayısı oldukça azdır. Bunlar arasında reaktanların ve çözücülerin yüklenmesi/boşaltılması, inertleştirme, reaksiyonlar, kristalizasyonlar, faz ayrımları, filtrelemeler, damıtma ve ürün yıkama yer alır. Çoğu durumda soğutma, ısıtma veya vakum ya da basınç uygulama işlemlerine ihtiyaç duyulur. Kaçınılmaz atık akışları, geri kazanım ve/veya azaltma sistemlerinde artırılır veya atık olarak bertaraf edilir.

OFC sektörünün temel çevresel sorunları arasında, uçucu organik bileşiklerin emisyonları, yüksek miktarda bozunamayan organik bileşik yükü içerebilen atık sular, nispeten yüksek miktarda kullanılmış çözücü ve yüksek oranlarda geri dönüştürülemeyen atıklar yer alır. Sektörün, üretilen kimyasalların ve salınabilecek maddelerin çeşitliliği göz önüne alındığında, bu belgede OFC sektörünün emisyonlarına kapsamlı bir genel bakış sunulduğu söylenemez. Ham madde tüketimi vb. konulara ilişkin herhangi bir veri mevcut değildir. Ancak, OFC sektöründeki çeşitli örnek tesislerden emisyon verileri sunulmaktadır.

II. MET'in belirlenmesinde dikkate alınması gereken teknikler

MET'in belirlenmesinde dikkate alınması gereken teknikler, "Çevresel etkinin önlenmesi ve en aza indirilmesi" (çoğunlukla proses tasarımıyla ilgili) ve "Atık akışlarının yönetimi ve artırılması" başlıkları altında gruplandırılmıştır. İlk başlık, sentez yolunun seçimine ilişkin stratejiler, alternatif proses örnekleri, ekipman seçimi ve tesis tasarımı konularını içerir. Atık akışlarının yönetiminde ise, atık akışı özelliklerinin değerlendirilmesine ilişkin teknikler ve emisyonların anlaşılması ve izlenmesine yönelik teknikler yer almaktadır. Son olarak, atık gazların artırılması, atık su akışlarının ön artırımı ve toplam atık suyun biyolojik arıtımına yönelik çok çeşitli geri kazanım/azaltma teknikleri açıklanmaktadır.

III. Mevcut en iyi teknikler

Aşağıda sunulan özet, tüm metinde yer alan arka plan açıklamalarını ve çapraz referansları içermemektedir. Ayrıca, tüm metinde çevre yönetimine ilişkin MET'ler yer almaktadır. Genel MET ile ilişkili emisyon seviyelerinin hem konsantrasyon hem de kütle akışı cinsinden verildiği yerlerde, belirli durumlarda bunlardan daha büyük olanının MET referansını teşkil etmesi öngörülmektedir.

Önleme ve en aza indirme

Çevresel hususların proses geliştirme çalışmalarına entegre edilmesi

MET, çevre, sağlık ve güvenlik hususlarının proses geliştirme çalışmalarına entegre edilmesine ilişkin bir denetim izi sağlamaktır. MET, normal işletim için yapılandırılmış bir güvenlik değerlendirmesi yapmak ve kimyasal proses sapmalarından kaynaklanan etkileri ve tesisin işletimindeki sapmalardan kaynaklanan etkileri hesaba katmaktır. MET, tehlikeli maddelerin taşınması ve depolanmasından kaynaklanan riskleri sınırlamak için prosedürler ve teknik önlemler oluşturmak ve uygulamak ve tehlikeli maddelerle uğraşan operatörlere yeterli eğitim vermektir. MET, yeni tesisleri emisyonları en aza indirecek şekilde tasarlamaktır. MET, zemin ve yer altı suları için kontaminasyon(bulaşma) riski teşkil edebilecek maddelerin (genellikle sıvılar) kullanıldığı tesisleri, dökülme ihtimalini en aza indirecek şekilde tasarlamak, inşa etmek, işletmek ve bakımını yapmaktır. Tesisler sızdırmaz, sağlam ve olası mekanik, termal veya kimyasal strese karşı yeterli dayanıklılığa sahip olmalıdır. MET, sızıntıların hızlı ve güvenilir bir şekilde fark edilmesini sağlamaktır. MET, dökülen ve sızan maddelerin, yangın söndürme sularının ve kontamine olmuş yüzey sularının arıtılmasını veya bertaraf edilmesini sağlamak için yeterli tutma kapasitesini sağlamaktır.

Kaynakların kapatılması ve ekipmanların hava geçirmezliğinin sağlanması

MET, kontrolsüz emisyonları en aza indirmek için kaynakları muhafaza etmek ve açıklıkları kapatmaktır. Çözücünün geri kazanımı için yoğunlaştırıcılar dâhil olmak üzere kapalı devreler kullanarak kurutma yapılmalıdır. MET, saflık gereksinimlerinin izin verdiği durumlarda proses buharlarının yeniden sirkülasyonunu kullanmaktır. MET, hacim akışlarını en aza indirmek amacıyla, proses ekipmanlarıyla gaz toplama sistemine hava emilmesini önlemek için gereksiz açıklıkları kapatmaktır. MET, başta kaplar olmak üzere proses ekipmanlarının hava sızdırmazlığını sağlamaktır. MET, sürekli inertleştirme yerine şoklu inertleştirme uygulamaktır. Yine de, örneğin proseslerin O₂ ürettiği veya proseslerin inertleştirmeden sonra daha fazla malzeme yüklemesi gerektirdiği durumlarda, güvenlik gereklilikleri nedeniyle sürekli inertleştirme kabul edilmelidir.

Damıtma yoğunlaştırıcılarının yerleşimi

MET, yoğunlaştırıcı yerleşiminin optimizasyonu ile damıtma proseslerinden çıkan egzoz gazı akışlarını en aza indirmektedir.

Kaplara sıvı ilavesi, piklerin en aza indirilmesi

MET, reaksiyon kimyası ve/veya güvenlik hususlarının izin verdiği ölçüde, kaplara sıvı ilavesini alttan beslemeyle veya batırma yoluyla yapmaktır. Bu gibi durumlarda, sıvının duvara yönlendirilmiş bir boru ile üstten beslemeyle eklenmesi, sıçramayı ve dolayısıyla yer değiştiren gazdaki organik yükü azaltır. Bir kaba hem katı hem de organik bir sıvı eklenecekse MET, yoğunluk farkının yer değiştiren gazdaki organik yükün azalmasını sağladığı durumlarda, reaksiyon kimyası veya güvenlik hususlarının izin verdiği ölçüde katıları örtü olarak kullanmaktır. MET, örneğin üretim matrisinin optimize edilmesi ve yumuşatma filtrelerinin kullanılması yoluyla pik yük ve akışların birikimini ve ilgili emisyon konsantrasyon piklerini en aza indirmektedir.

Ürün saflaştırma çalışmaları için alternatif teknikler

MET, yüksek tuz içeriğine sahip ana sıvıların kullanımından kaçınmak veya alternatif ayırma tekniklerinin (örneğin membran prosesleri, çözücü bazlı prosesler, reaktif özütleme) uygulanmasıyla ana sıvıların saflaştırılmasını sağlamak veya ara izolasyonu uygulamamaktır. MET, üretim ölçeğinin gerektirdiği durumlarda, karşı akımlı ürün yıkama tekniğini uygulamaktır.

Vakum, soğutma ve temizleme

MET, örneğin kuru çalışan pompalar, halka ortamı olarak çözücü kullanan sıvı halkalı pompalar veya kapalı çevrim sıvı halkalı pompalar kullanarak susuz vakum üretimi uygulamaktır. Ancak, bu tekniklerin uygulanabilirliğinin kısıtlı olduğu durumlarda, buhar enjektörlerinin veya su halkalı pompaların kullanılması gerekir. Kesikli prosesler için MET, reaksiyonun istenen son noktasının belirlenmesi için net prosedürler oluşturmaktır. MET, dolaylı soğutma uygulamaktır. Ancak, dolaylı soğutma, güvenli sıcaklık kontrolü, sıcaklık sıçramaları veya sıcaklık şoku sağlamak için su veya buz ilavesi gerektiren proseslerde uygulanamaz. Doğrudan soğutma, "kaçma" durumlarını veya ısı eşanjörlerinin tıkanmasıyla ilgili endişelerin olduğu durumları kontrol etmek için de gerekli olabilir. MET, yıkama sularındaki organik yükü en aza indirmek için ekipmanları durulamadan/temizlemeden önce bir ön durulama adımı uygulamaktır. Borularda farklı malzemelerin sıklıkla taşındığı durumlarda, pig teknolojisinin kullanımı, temizleme prosedürlerindeki ürün kayıplarını azaltmak için başka bir seçenektir.

Atık akışlarının yönetimi ve arıtılması

Atık akışlarının kütle denklilikleri ve analizi

MET, VOC'ler (CHC'ler dahil), TOC veya KOİ, AOX (Adsorblanabilir Organik Halojen) veya EOX (Ekstrakte edilebilir Organik Halojen) ve ağır metaller için yıllık bazda kütle denkliliklerini belirlemektir. MET, atık akışının kaynağını belirlemek için ayrıntılı bir atık akışı analizi gerçekleştirmek ve egzoz gazlarının, atık su akışlarının ve katı kalıntıların yönetimini ve uygun şekilde arıtılmasını sağlamak için bir temel veri setini oluşturmaktır. MET, bilimsel bir bakış açısından alakasız görünmediği sürece, atık su akışları için en azından Tablo I'de verilen parametreleri değerlendirmektir.

Parametre	
Parti başına miktar	Standart
Yıllık parti sayısı	
Günlük miktar	
Yıllık miktar	
KOİ veya TOC	
BOİ ₅	
pH	
Biyolojik olarak yok edilebilirlik	
Biyolojik engelleme (nitrifikasyon dahil)	
AOX	
CHC'ler	Hangi durumlarda beklediği
Çözücüler	
Ağır metaller	
Toplam N	
Toplam P	
Klorür	
Bromür	
SO ₄ ²⁻	
Artık(kalan) toksisite	

Tablo I: Atık su akışlarının değerlendirilmesi için parametreler

Havaya salınan emisyonların izlenmesi

Kısa numune alma periyotlarından elde edilen seviyeler yerine emisyon profilleri kaydedilmelidir. Emisyon verileri, emisyonlardan sorumlu işlemlerle ilgili olmalıdır. Havaya salınan emisyonlar için MET, üretim prosesinin işletim modunu yansıtan emisyon profilini izlemektir. Oksidatif olmayan bir azaltma/geri kazanım sistemi olması durumunda MET, çeşitli proseslerden çıkan egzoz gazlarının merkezi bir geri kazanım/azaltma sisteminde arıtıldığı sürekli bir izleme sistemi (örneğin Alev İyonizasyon Dedektörü, AİD) kullanmaktadır. MET, ekotoksikolojik potansiyeli olan maddelerin salınması durumunda bunları ayrı ayrı izlemektir.

Hacim akışları

MET, proses ekipmanlarından geri kazanım/azaltma sistemlerine doğru akan egzoz gazlarının hacim akışlarını değerlendirmektedir.

Çözücülerin yeniden kullanımı

MET, saflık gereklilikleri izin verdiği ölçüde çözücülerini yeniden kullanmaktadır. Bu, gelecekteki partiler için bir üretim çalışmasının önceki partilerinde kullanılan çözücülerini kullanarak, sahada veya saha dışında saflaştırma ve yeniden kullanım için kullanılmış çözücülerini toplayarak veya ısı değerini sahada ve saha dışında kullanımı için kullanılmış çözücülerin toplanmasıyla gerçekleştirilir.

VOC arıtma tekniklerinin seçimi

Bütün bir saha, tek bir üretim binası veya tek bir proses için tekniklerden biri veya bir kaç bir geri kazanım/azaltma sistemi olarak uygulanabilir. Bu, ilgili duruma bağlıdır ve noktasal kaynakların sayısını etkiler. MET, Şekil I'deki akış şemasına göre VOC geri kazanım ve azaltma tekniklerini seçmektedir.

Oksidatif olmayan VOC geri kazanımı veya azaltımı: Elde edilebilir emisyon seviyeleri

Oksidatif olmayan VOC geri kazanım veya azaltma tekniklerinin uygulandığı durumlarda MET, emisyonları Tablo II'de verilen seviyelere düşürmektedir.

Termal oksidasyon/yakma veya katalitik oksidasyon: Elde edilebilir emisyon seviyeleri

Termal oksidasyon/yakma veya katalitik oksidasyon uygulanan durumlarda MET, VOC emisyonlarını Tablo III'te verilen seviyelere indirmektedir.

NO_x geri kazanımı/azaltımı

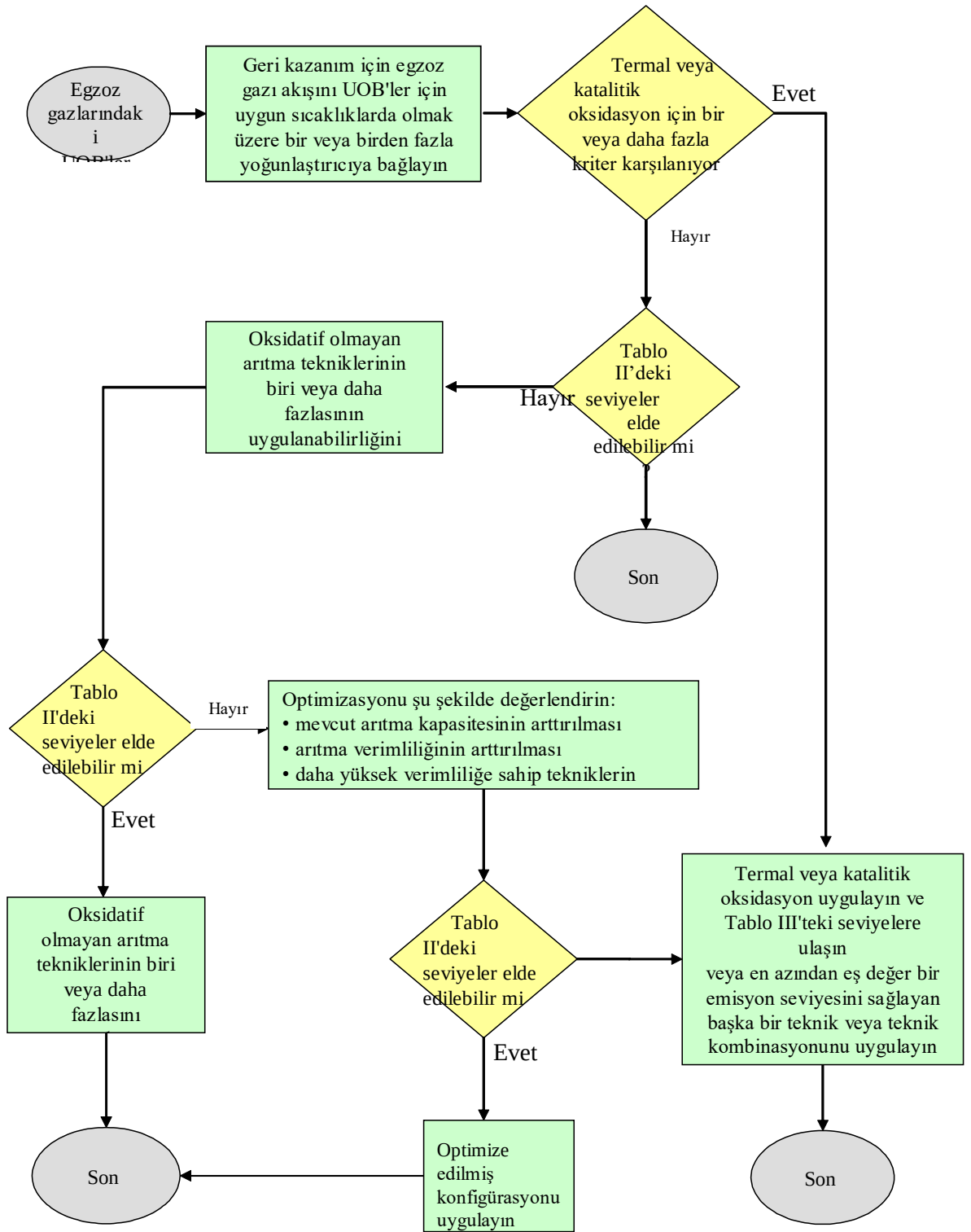
Termal oksidasyon/yakma veya katalitik oksidasyon için MET, Tablo IV'te verilen NO_x emisyon seviyelerine ulaşmak ve bu amaçla gerektiğinde bir DeNO_x sistemi (örneğin SCR veya SNCR) kullanmak veya iki aşamalı yakma uygulamaktır. Kimyasal üretim proseslerinden çıkan egzoz gazları için MET, Tablo IV'te verilen NO_x emisyon seviyelerine ulaşmak ve bu amaçla gerektiğinde H₂O ve/veya H₂O₂ gibi gaz yıkayıcı ortamları ile yıkama yapmak veya gaz yıkayıcı kademeleri gibi arıtma tekniklerini uygulamaktır. Kimyasal proseslerden kaynaklanan NO_x'in güçlü NO_x akışlarından (yaklaşık 1000 ppm ve daha yüksek) soğulduğu durumlarda, sahada veya saha dışında yeniden kullanım için %55 HNO₃ elde edilebilir. Çoğu zaman, kimyasal proseslerden kaynaklanan NO_x içeren egzoz gazları VOC de içerir ve örneğin bir DeNO_x ünitesi ile donatılmış veya iki aşamalı bir yakma ünitesi olarak tasarlanmış bir termal oksitleyici/yakma fırınında arıtılabilir (sahada mevcutsa).

HCl, Cl₂, HBr, NH₃, SO_x ve siyanürlerin geri kazanımı/azaltılması

Üretim miktarı gerekli ekipmanlar için yapılacak yatırım maliyetlerini karşılayacak kadar yüksekse, yüksek HCl konsantrasyonlarına sahip egzoz gazlarından HCl verimli bir şekilde geri kazanılabilir. HCl geri kazanımından önce VOC uzaklaştırma işleminin yapılmadığı durumlarda, geri kazanılan HCl'de organik kirleticilerin (AOX) olabileceği dikkate alınmalıdır. MET, Tablo VI'da verilen emisyon seviyelerine ulaşmak ve gerektiğinde uygun yıkama ortamı kullanarak bir veya daha fazla yıkayıcı ile yıkama yapmaktadır.

Partiküllerin uzaklaştırılması

Çeşitli egzoz gazlarındaki partiküller giderilir. Geri kazanım/azaltma sistemlerinin seçimi, büyük ölçüde partikül özelliklerine bağlıdır. MET, 0,05 – 5 mg/m³ veya 0,001 – 0,1 kg/saat partikül emisyon seviyelerine ulaşmak ve bu amaçla gerektiğinde, torba filtreler, kumaş filtreler, siklonlar, yıkama veya ıslak elektrostatik çökeltme (WESP) gibi teknikleri uygulamaktadır.



Şekil I: VOC geri kazanım/azaltma tekniklerinin seçimi için MET

Parametre	Noktasal kaynaklardan çıkan ortalama emisyon seviyesi*
Toplam organik C	0,1 kg C/saat veya 20 mg C/m ³ **
* Ortalama süre emisyon profiliyle, seviyeler ise kuru gaz ve Nm ³ ile ilgilidir.	
** Konsantrasyon seviyesi, seyreltme olmaksızın hacim akışlarıyla ilgilidir (örneğin oda veya bina havalandırmasından çıkan hacim akışları).	

Tablo II: Oksidatif olmayan geri kazanım/azaltma teknikleri için MET ile ilişkili VOC emisyon seviyeleri

Termal oksidasyon/yakma veya katalitik oksidasyon	Ortalama kütle akışı kg C/saat		Ortalama konsantrasyon mg C/m ³
Toplam organik C	<0,05	veya	<5
Ortalama süre emisyon profiliyle, seviyeler ise kuru gaz ve Nm ³ ile ilgilidir.			

Tablo III: Termal oksidasyon/yakma veya katalitik oksidasyona yönelik olarak toplam organik C için MET ile ilişkili emisyon seviyeleri

Kaynak	Ortalama kg/saat *	ve ya	Ortalama mg/m ³ *	Açıklama
Kimyasal üretim süreçleri (örneğin nitrasyon, kullanılan asitlerin geri kazanılması)	0,03 – 1,7		7 – 220 **	Aralığın alt sınırı, yıkama sisteminin düşük girdi miktarı ve H ₂ O ile yapılan yıkamayla ilgilidir. Yüksek giriş seviyelerinde, yıkama ortamı olarak H ₂ O ₂ kullanılsa bile aralığın alt sınırına ulaşamaz.
Termal oksidasyon/yakma, katalitik oksidasyon	0,1 – 0,3		13 – 50 ***	
Termal oksidasyon/yakma, katalitik oksidasyon, azotlu organik bileşiklerin girişi			25 – 150 ***	SCR ile alt aralık, SNCR ile üst aralık
* NO _x , NO ₂ olarak ifade edilir, ortalama süre emisyon profili ile ilgilidir.				
** Seviyeler kuru gaz ve Nm ³ ile ilgilidir.				
*** Seviyeler kuru gaz ve Nm ³ ile ilgilidir.				

Tablo IV: MET ile ilişkili NO_x emisyon seviyeleri

	Seçim kriterleri
a	Egzoz gazı çok zehirli, kanserojen veya cmr 1. veya 2. kategoriden bir madde içeriyorsa veya
b	normal işletimde ototermal işletim mümkünse veya
c	tesiste birincil enerji tüketiminin genel olarak azaltılması mümkünse (örneğin ikincil ısı seçeneği)

Tablo V: Katalitik ve termal oksidasyon/yakma için seçim kriterleri

Parametre	Konsantrasyon		Kütle akışı
HCl	0,2 – 7,5 mg/m ³	ve ya	0,001 – 0,08 kg/saat
Cl ₂	0,1 – 1 mg/m ³		
HBr	<1 mg/m ³		
NH ₃	0,1 – 10 mg/m ³		0,001 – 0,1 kg/saat
SCR veya SNCR'den NH ₃	<2 mg/m ³		<0,02 kg/saat
SO _x	1 – 15 mg/m ³		0,001 – 0,1 kg/saat
HCN olarak siyanürler	1 mg/m ³		3 g/saat

Tablo VI: HCl, Cl₂, HBr, NH₃, SO_x ve siyanürler için MET ile ilişkili emisyon seviyeleri

Ayırma ve seçici ön arıtma için gereken tipik atık su akışları

MET, halojenasyon ve sülfoklorinasyondan kaynaklanan ana sızılar ayırmak ve ön arıtmaya tabi tutmak veya bertaraf etmektir. MET, daha sonraki bir atık su arıtımı veya deşarj yapılan alıcı ortam için risk teşkil edebilecek seviyelerde biyolojik olarak aktif maddeler içeren atık su akışlarını ön arıtmaya tabi tutmaktır. MET, örneğin sülfonasyon veya nitrasyonlardan kaynaklanan kullanılmış asitleri sahada veya saha dışında geri kazanım için ayırmak ve toplamak veya refrakter organik yüklerin ön arıtımına ilişkin MET'i uygulamaktır.

Refrakter organik yüke sahip atık su akışlarının ön arıtımı

MET, ilgili refrakter organik yükleri içeren atık su akışlarını şu sınıflandırmaya göre ayırmak ve ön arıtmaya tabi tutmaktır: Atık su akışındaki biyolojik olarak yok edilebilirlik % 80-90'dan daha yüksek ise refrakter organik yük önemli değildir. Biyolojik olarak yok edilebilirliğin daha düşük olduğu durumlarda refrakter organik yük, gün veya parti başına yaklaşık 7,5 – 40 kg TOC aralığından daha düşükse önemli değildir. Ayrılmış atık su akışları için MET, ön arıtma ve biyolojik arıtma kombinasyonu için %95'in üzerinde KOİ giderme oranları elde etmektir.

Atık su akışlarındaki çözücülerin geri kazanımı

MET, biyolojik arıtma ve yeni çözücü satın alma maliyetlerinin geri kazanım ve saflaştırma maliyetlerinden daha yüksek olduğu durumlarda, saha içinde veya saha dışında yeniden kullanım için atık su akışlarından çözücülerin geri kazanılmasıdır. Bu, sıyırma, damıtma/rektifikasyon, özütleme veya bu tekniklerin kombinasyonları gibi teknikler kullanılarak gerçekleştirilir. MET, enerji dengesi genel doğal yakıtın ikame edilebileceğini gösteriyorsa, ısı değerlerinden yararlanmak için atık su akışlarındaki çözücülerin geri kazanılmasıdır.

Atık su akışlarındaki halojenli bileşiklerin uzaklaştırılması

MET, atık su akışlarındaki uzaklaştırılabilir CHC'leri örneğin sıyırma, rektifikasyon veya özütleme ile gidermek ve Tablo VII'de verilen seviyeleri sağlamaktır. MET, önemli AOX yükleri içeren atık su akışlarını ön arıtmaya tabi tutmak ve saha içindeki biyolojik Atık Su Arıtma Tesisi (AAT) girişinde veya belediye kanalizasyon sisteminin girişinde Tablo VII'de verilen AOX seviyelerini sağlamaktır.

Atık su akışlarından ağır metallerin uzaklaştırılması

MET, kasıtlı olarak kullanıldıkları proseslerden kaynaklanan ve önemli seviyelerde ağır metaller veya ağır metal bileşikleri içeren atık su akışlarını ön arıtmaya tabi tutmak ve saha içindeki biyolojik AAT girişinde veya belediye kanalizasyon sisteminin girişinde Tablo VII'de verilen ağır metal konsantrasyonlarını sağlamaktır. Ön arıtma ve biyolojik atık su arıtma kombinasyonu ile karşılaştırıldığında eş değer uzaklaştırma seviyeleri gösterilebilirse, biyolojik arıtmanın saha içinde yapılması ve arıtma çamurunun yakılması şartıyla sadece biyolojik atık su arıtma prosesi kullanılarak toplam çıkış suyundaki ağır metaller giderilebilir.

Parametre	Yıllık ortalama	Birim	Açıklama
AOX	0,5 - 8,5	mg/l	Üst aralık, halojenli bileşiklerin çeşitli proseslerde işlendiği ve ilgili atık su akışlarının ön arıtmaya tabi tutulduğu ve/veya AOX'in biyolojik olarak yok edilebilir olduğu durumlarla ilgilidir.
Uzaklatılabilir CHC'ler	<0,1		Alternatif olarak, ön arıtma çıkışında <1 mg/l'lik bir toplam konsantrasyon sağlanması
Cu	0,03 – 0,4		Üst aralıklar, çeşitli proseslerde ağır metallerin veya ağır metal bileşiklerinin kasıtlı kullanımından ve bu kullanım nedeniyle atık su akışlarının ön arıtmaya tabi tutulmasından kaynaklanmaktadır.
Cr	0,04 – 0,3		
Ni	0,03 – 0,3		
Zn	0,1 – 0,5		

Tablo VII: Saha içindeki biyolojik AAT girişindeki veya belediye kanalizasyon sistemi girişindeki MET ile ilgili seviyeler

Serbest siyanürler

MET, teknik olarak mümkün olan durumlarda ham maddeleri ikame etmek için serbest siyanür içeren atık su akışlarını yeniden koşullandırmaktır. MET, önemli miktarda siyanür içeren atık su akışlarını ön arıtmaya tabi tutmak ve arıtılmış atık su akışında 1 mg/l veya daha düşük bir siyanür seviyesi elde etmek veya biyolojik bir AAT'de güvenli bozunma yapılmasını sağlamaktır.

Biyolojik atık su arıtma

MET, üretim proseslerinden çıkan atık su akışları ve durulama ve temizleme suları gibi ilgili bir organik yüke sahip çıkış sularını biyolojik bir AAT'de arıtmaktır. MET, ortak bir atık su arıtma sisteminde elde edilen giderme oranlarının genel olarak saha içi arıtma kadar iyi olmasını sağlamaktır. Biyolojik atık su arıtımı için genellikle yıllık ortalama olarak %93 – 97'lik KOİ giderme oranları sağlanabilir. KOİ giderme oranının bağımsız bir parametre değil, üretim spektrumundan (örneğin, bir sahadaki atık su akışlarının çoğunda refrakter yükler oluşturan boyaların/pigmentlerin, optik parlaticıların, aromatik ara maddelerin üretimi), çözücü giderme derecesinden ve refrakter organik yüklerin ne kadar ön arıtmaya tabi tutulduğundan etkilenen bir parametre olduğunun anlaşılması önemlidir. İlgili duruma bağlı olarak, örneğin arıtma kapasitesi veya tampon miktarını ayarlamak veya bir nitrifikasyon/denitrifikasyon veya bir kimyasal/mekanik aşamayı uygulamak için biyolojik AAT'de iyileştirme yapılması gerekir. MET, toplam çıkış suyunun biyolojik bozunma potansiyelinden tam olarak yararlanmak ve %99'un üzerinde BOİ giderme oranları ve 1 - 18 mg/l yıllık ortalama BOİ emisyon seviyeleri sağlamaktır. Seviyeler, seyreltme (örneğin soğutma suyu ile karıştırılarak) olmaksızın yapılan biyolojik arıtmadan sonra elde edilen çıkış suyu ile ilgilidir. MET, Tablo VIII'de verilen emisyon seviyelerini sağlamaktır.

Toplam çıkış suyunun izlenmesi

MET, biyolojik AAT'ye giden ve oradan çıkan toplam çıkış suyunu düzenli olarak izlemektir. MET, eko-toksikolojik potansiyele sahip maddelerin kasten veya kasıtsız olarak taşındığı veya üretildiği biyolojik AAT'den çıkan toplam çıkış suyunu düzenli olarak biyolojik izlemeye tabi tutmaktır. Kalıntı toksisitenin bir sorun olarak tanımlandığı durumlarda (örneğin biyolojik AAT'nin performansındaki dalgalanmaların kritik üretim çalışmalarıyla ilgili olabileceği durumlarda) MET, hat içi TOC ölçümü ile birlikte hat içi toksisite izlemesinin yapılmasıdır.

Yıllık ortalamalar*			
Parametre	Seviye	Birim	Açıklama
KOİ	12 - 250	mg/l	Üst aralık, esas olarak fosfor içeren bileşiklerin üretiminden kaynaklanmaktadır. Üst aralık, esas olarak azot içeren organik bileşiklerin üretiminden veya örneğin fermentasyon proseslerinden kaynaklanmaktadır. Üst aralık, çok sayıda AOX ile ilgili üretimden ve önemli AOX yükleri içeren atık su akışlarının ön arıtılmasından kaynaklanmaktadır. Üst aralıklar, çeşitli proseslerde ağır metallerin veya ağır metal bileşiklerinin kasıtlı kullanımından ve bu kullanım nedeniyle atık su akışlarının ön arıtmaya tabi tutulmasından kaynaklanmaktadır.
Toplam P	0,2 – 1,5		
İnorganik N	2 - 20		
AOX	0,1 – 1,7		
Cu	0,007 – 0,1		
Cr	0,004 – 0,05		
Ni	0,01 - 0,05		
Zn	– 0,1		
Askıda katı maddeler	10 - 20		
LID _F	1 - 2	Seyreltm e faktörü	Toksiste sucul toksiste olarak da ifade edilir (EC ₅₀ seviyeleri)
LID _D	2 - 4		
LID _A	1 - 8		
LID _L	3 - 16		
LID _{EU}	1,5		
* Seviyeler, seyreltme (örneğin soğutma suyu ile karıştırılarak) olmaksızın yapılan biyolojik arıtmadan sonra elde edilen çıkış suyu ile ilgilidir.			

Tablo VIII: Biyolojik AAT'den kaynaklanan emisyonlara ilişkin MET

IV. Son değerlendirmeler

Organik İnce Kimyasalların Üretimi için Mevcut En İyi Teknikler hakkındaki bilgi alışverişi 2003 ile 2005 arasında gerçekleştirilmiştir. Bilgi alışverişi süreci verimli geçmiş ve Teknik Çalışma Grubunun son toplantısında ve takip eden süreçte yüksek düzeyde fikir birliğine varılmıştır. Hiçbir karşıt görüş kaydedilmemiştir. Ancak, artan gizlilik endişelerinin çalışma boyunca önemli bir engel teşkil ettiğinin belirtilmesi gerekir.

Avrupa Komisyonu, Araştırma ve Teknolojik Geliştirme programları ile temiz teknolojiler, geliştirilmekte olan atık su arıtma ve geri dönüşüm teknolojileri ve yönetim stratejilerini konu alan bir dizi projeyi hayata geçirmekte ve bunlara destek vermektedir. Bu projeler gelecekteki MET-Ref incelemelerine faydalı katkılar sağlayabilir. Dolayısıyla, okuyucuların bu belgenin kapsamıyla ilgili araştırma sonuçları konusunda EIPPCB'yi (Avrupa Entegre Kirlilik Önleme ve Kontrol Bürosu) bilgilendirmeleri rica olunur (ayrıca bkz. Ön Söz).

ÖN SÖZ

1. Bu belgenin statüsü

Bu dokümanda Yönergeye yapılan atıflar, aksi belirtilmediği sürece, 96/61/EC sayılı entegre kirlilik önleme ve kontrolüne dair Konsey Yönergesine yapılmıştır. Yönerge, iş yerinde sağlık ve güvenlik ile ilgili Topluluk hükümlerine halel getirmeksizin geçerli olduğu gibi, bu belge için de aynısı geçerlidir.

Bu belge, mevcut en iyi teknikler (MET), ilgili izleme faaliyetleri ve bunlarda kaydedilen gelişmeler hakkında AB Üye Devletleri ile ilgili endüstriler arasında gerçekleştirilen bilgi alışverişlerinin sonuçlarının sunulduğu bir belgeler dizisinin bir parçasını oluşturmaktadır. Yönergenin 16(2) sayılı maddesi uyarınca Avrupa Komisyonu tarafından yayımlanmıştır; dolayısıyla “mevcut en iyi teknikler” belirlenirken Yönergedeki Ek IV’e uygun olarak dikkate alınması gerekmektedir.

2. EKÖK Yönergesi ile ilgili yasal yükümlülükler ve MET’nin tanımı

Okuyucunun bu belgenin hazırlandığı hukuki bağlamı anlamasına yardımcı olmak için, “mevcut en iyi teknikler” teriminin tanımı da dahil olmak üzere, EKÖK Yönergesinin ilgili hükümlerinden bazıları bu ön sözde açıklanmıştır. Bu açıklamada eksikliklerin olması kaçınılmazdır ve yalnızca bilgilendirme amacıyla verilmiştir. Hukuki açıdan herhangi bir değeri yoktur ve Yönergenin esas hükümlerini hiçbir şekilde değiştirmez veya bunlara halel getirmez.

Yönergenin amacı, Ek I’de listelenen faaliyetlerden kaynaklanan kirliliğin entegre bir şekilde önlenmesi ve kontrol edilmesi, böylece çevrenin bir bütün olarak yüksek düzeyde korunmasını sağlamaktır. Yönergenin yasal dayanağı çevre korumaya ilişkindir. Yönergenin uygulanmasında Topluluk endüstrisinin rekabetçiliği gibi diğer Topluluk hedefleri de dikkate alınarak sürdürülebilir kalkınmaya katkı yapılmalıdır.

Daha spesifik olarak belirtmek gerekirse, belirli endüstriyel tesis kategorileri için, işletmeci ve kural koyucuların tesisin kirliletme ve tüketim potansiyelini genel ve bütüncül bir şekilde değerlendirmelerini gerektiren bir izin sistemi öngörülmektedir. Böylesi bir bütüncül yaklaşımın genel amacı, bir bütün olarak çevre için yüksek koruma düzeyi sağlamak amacıyla endüstriyel proseslerin yönetimini ve kontrolünü iyileştirmek olmalıdır. Bu yaklaşımın merkezinde, işletmecilerin, özellikle çevresel performanslarını iyileştirmelerine olanak tanıyan mevcut en iyi teknikleri uygulayarak kirliliğe karşı tüm uygun önleyici tedbirleri almaları gerektiğine dair 3. Maddede verilen genel ilke yer almaktadır.

“Mevcut en iyi teknikler” terimi, Yönergenin 2(11) Maddesinde “çevre üzerindeki etkinin ve emisyonların önlenmesi veya bunun mümkün olmadığı durumlarda genel olarak azaltılması için tasarlanan emisyon sınır değerlerinin dayanağının oluşturulmasında belirli tekniklerin uygunluğunu ortaya koyan, faaliyetlerin ve işletim yöntemlerinin geliştirilmesindeki en etkili ve en ileri aşama” olarak tanımlanmıştır. Madde 2(11)’in devamında bu tanım, aşağıdaki ifadelerle daha da netleştirilmiştir:

“teknikler” hem kullanılan teknolojiyi, hem de tesisin tasarımının, inşasının, bakımının, işletiminin ve hizmetten çıkarılmasının ne şekilde yapılacağını kapsar;

“mevcut” teknikler, işletmecinin makul olarak erişim sağlayabilmesi kaydıyla ilgili Üye Devlette üretiliyor veya kullanılıyor olup olmamasından bağımsız olarak, maliyetler ve faydalar göz önünde bulundurularak teknik ve ekonomik açıdan uygun koşullar altında, ilgili endüstriyel sektörde uygulamayı mümkün kılacak ölçekte geliştirilmiş tekniklerdir;

“En iyi” ise, çevrenin bir bütün olarak genel anlamda yüksek düzeyde korunması konusunda en etkili olan anlamına gelir.

Ayrıca, Yönergenin Ek IV kısmında, “bir tedbirin olası maliyet ve faydaları ile önlem alma ve önleme ilkeleri göz önünde bulundurularak... mevcut en iyi tekniklerin belirlenmesinde genel veya özel durumlar için dikkat edilecek hususlar” listesi yer almaktadır. Bu hususlar, Komisyon tarafından Madde 16(2) uyarınca yayımlanan bilgileri içerir.

İzinlerin verilmesinden sorumlu yetkili makamların, izin koşullarını belirlerken 3. Maddede belirtilen genel ilkeleri dikkate almaları gerekmektedir. Bu koşullar, uygun olan durumlarda eş değer parametreler veya teknik tedbirlerle desteklenen veya değiştirilen emisyon sınır değerlerini içermelidir. Yönergenin 9(4) Maddesi uyarınca bu emisyon sınır değerleri, eş değer parametreler ve teknik tedbirler, çevresel kalite standartlarına uygunluğa hâle getirmeksizin, herhangi bir tekniğin veya belli bir teknolojinin kullanılmasını zorunlu kılmadan, ancak ilgili tesisin teknik özelliklerini, coğrafi konumunu ve yerel çevresel koşulları dikkate alarak mevcut en iyi tekniklere dayalı olmalıdır. Her halükarda, izin koşullarının uzun mesafeli veya sınır ötesi kirliliğin en aza indirilmesi ile ilgili hükümler içermesi ve çevrenin bir bütün olarak yüksek düzeyde korunmasını sağlaması gerekmektedir.

Yönergenin 11. Maddesi uyarınca Üye Devletler, yetkili makamların mevcut en iyi tekniklere dair gelişmeleri takip etmelerini veya bunlardan haberdar olmalarını sağlamakla yükümlüdür.

3. Bu Belgenin Amacı

Yönergenin 16(2) Maddesinde, Komisyonun “Üye Devletler ile ilgili endüstriler arasında mevcut en iyi teknikler, ilgili izleme faaliyetleri ve gelişmeler hakkında bilgi alışverişi” organize etmesi ve bu bilgi alışverişinin sonuçlarını yayımlaması öngörülmektedir.

Bilgi alışverişinin amacı, Yönergenin 25 sayılı gerekçesinde “mevcut en iyi teknikler konusunda Topluluk düzeyinde gerçekleştirilecek bilgi alışverişi, Topluluk içerisindeki teknolojik dengesizliklerin düzeltilmesine yardımcı olacak, Toplulukta kullanılan sınır değerlerin ve tekniklerin dünya genelinde yayılmasını sağlayacak ve Yönergenin etkili bir biçimde uygulanması konusunda Üye Devletlere yardım edecektir” şeklinde ifade edilmiştir.

Komisyon (Çevre Genel Müdürlüğü), Madde 16(2) kapsamındaki çalışmaya destek olmak amacıyla bir bilgi alışverişi forumu (IEF) kurmuş ve IEF çatısı altında çeşitli teknik çalışma grupları oluşturulmuştur. Madde 16(2)’de öngörüldüğü gibi, hem IEF hem de teknik çalışma grupları Üye Devletlerden ve endüstriden temsilciler içerir.

Bu belgeler dizisinin amacı, Madde 16(2)’de öngörüldüğü şekilde gerçekleştirilen bilgi alışverişini doğru bir şekilde yansıtmak ve izinlerin verilmesinden sorumlu makama, izin koşullarını belirlerken göz önünde bulundurulacak referans bilgileri sağlamaktır. Mevcut en iyi tekniklere ilişkin bilgilerin yer aldığı bu belgeler, çevresel performansı yönlendirme konusunda değerli bir araç görevi görmelidir.

4. Bilgi Kaynakları

Bu belgede, Komisyonun çalışmalarına yardımcı olmak için kurulan ve Komisyon birimleri tarafından doğrulanan grupların uzmanlığı başta olmak üzere çeşitli kaynaklardan toplanan bilgilerin özeti sunulmaktadır. Tüm katkılar minnetle kabul edilmektedir.

5. Belgenin anlaşılması ve kullanımı

Bu belgede sunulan bilgilerin, belirli durumlar için MET’nin belirlenmesinde girdi olarak kullanılması amaçlanmıştır. MET’nin belirlenmesi ve MET’ye dayalı izin koşullarının düzenlenmesi esnasında, çevre için bir bütün olarak yüksek seviyede koruma sağlamaya dair genel hedef daima göz önünde bulundurulmalıdır.

Bu bölümün geri kalanında, belgenin her bir bölümünde sağlanan bilgilerin türü açıklanmaktadır.

1. ve 2. Bölümlerde, ilgili endüstriyel sektör ve bu sektörde kullanılan endüstriyel prosesler hakkında genel bilgi verilmektedir. 3. Bölümde, güncel tüketim ve emisyon seviyeleri ile ilgili veri ve bilgiler sunularak belgenin hazırlandığı dönemdeki mevcut tesislerin durumu yansıtılmaktadır.

4. Bölümde, MET ve MET'ye dayalı izin koşullarının belirlenmesinde en uygun olarak değerlendirilen emisyon azaltma teknikleri ve diğer teknikler daha ayrıntılı olarak açıklanmaktadır. Bu bilgiler, tekniğin kullanılmasıyla ulaşılabilecek tüketim ve emisyon seviyelerini, teknikle ilişkili genel maliyet ve ortamlar arası hususları ve tekniğin EKÖK izni gerektiren yeni, mevcut, büyük veya küçük tesislerde ne ölçüde uygulanabilir olduğunu kapsar. Genel olarak eski kabul edilen tekniklere yer verilmemiştir.

5. Bölümde, genel anlamda MET ile uyumlu olarak kabul edilen teknikler ve tüketim ve emisyon seviyeleri sunulmaktadır. Burada amaç, MET'ye dayalı izin koşullarının belirlenmesine veya Madde 9(8) kapsamında genel bağlayıcılığı olan kuralların oluşturulmasına yardımcı olan, uygun bir referans noktası olarak kabul edilebilecek tüketim ve emisyon seviyelerine ilişkin genel göstergeler sağlamaktır. Ancak belgede emisyon sınır değerleri önerilmediği vurgulanmalıdır. Uygun izin koşullarının belirlenmesinde, ilgili tesisin teknik özellikleri, coğrafi konumu ve yerel çevresel koşullar gibi yerel, sahaya özgü koşullar hesaba katılacaktır. Mevcut tesisler için ise, tesislerin iyileştirilmesinin ekonomik ve teknik uygunluğu göz önünde bulundurulmalıdır. Çevrenin bütünü için yüksek düzeyde koruma sağlama hedefi dahi tek başına, genellikle farklı çevresel etki türleri arasında ödünleşmeye dair kararlar verilmesini gerektirir ve yerel hususlar, verilen kararları sıklıkla etkiler.

Bu hususların bir kısmına değinmeye çalışılsa da, bu belgede hepsinin eksiksiz olarak ele alınması mümkün değildir. Dolayısıyla 5. Bölümde sunulan teknikler ve seviyeler, tüm tesisler için uygun olmayacaktır. Öte yandan, uzun mesafeli veya sınır ötesi kirliliğin en aza indirilmesinin de dahil olduğu yüksek düzeyde çevre koruma yükümlülüğü, izin koşullarının yalnızca yerel hususlar temelinde belirlenemeyeceği anlamına gelir. Bu nedenle, izinlerin verilmesinden sorumlu makamların bu belgede verilen bilgileri bir bütün olarak dikkate alması son derece önemlidir.

Referans tesisler

Bu belgede literatür referanslarının yanı sıra sıklıkla referans tesislere atıfta bulunmaktadır. Yaygın gizlilik endişeleri nedeniyle, tüm referans tesisler bir takma adla adlandırılmıştır (örnek: *199D,O,X*). Takma adlardaki numara tesisi ifade ederken, sonrasında verilen harfler aşağıda açıklanan üretim yelpazesini ifade eder:

- A API
- B Biyositler ve bitki koruyucu ürünler
- D Boyalar ve/veya pigmentler
- E Patlayıcılar
- F Aromalar ve/veya kokular
- I Ara ürünler
- L Büyük entegre çoklu ürün sahası
- O Optik parlaticılar
- V Vitaminler
- X Diğer OFC

Tüm referans tesislerin listesi Tablo 9.1'de verilmiştir.

6. Gelecekteki inceleme ve güncelleme

Mevcut en iyi teknikler zaman içerisinde değiştiiğinden, belge uygun bir şekilde gözden geçirilecek ve güncellenecektir. Tüm yorumlar ve öneriler, aşağıda adresi verilen Avrupa IPPC Bürosu İleri Teknolojik Çalışmalar Enstitüsüne (IPTS) iletilmelidir.

Edificio Expo, c/ Inca Garcilaso, s/n, E-41092 Sevilla,
İspanya Telefon: +34 95 4488 284
Faks: +34 95 4488 426
e-posta: jrc-iptseippcb@ec.europa.eu
İnternet: <http://eippcb.jrc.es>

Organik İnce Kimyasalların İmalatı için Mevcut En İyi Teknikler Referans Belgesi

YÖNETİCİ ÖZETİ	I
ÖN SÖZ.....	XI
KAPSAM	XXVII
1 GENEL BİLGİ.....	1
1.1 Sektör.....	1
1.2 Çevresel sorunlar	4
1.3 Bazı ürünler	5
1.3.1 Organik boyalar ve pigmentler	5
1.3.1.1 Genel bakış.....	5
1.3.1.2 Pigmentler	6
1.3.1.3 Ekonomik boyut.....	7
1.3.2 Aktif farmasötik bileşenler (API'lar)	8
1.3.2.1 Genel bakış.....	8
1.3.2.2 Yasal gereklilikler ve proses değişiklikleri	8
1.3.2.3 Ekonomik boyut.....	9
1.3.3 Vitaminler.....	9
1.3.4 Biyositler ve bitki koruyucu ürünler.....	10
1.3.4.1 Genel bakış.....	10
1.3.4.2 Mahsul koruma maddelerinin imalatında proses değişiklikleri	11
1.3.4.3 Mahsul korumanın ekonomik boyutu.....	12
1.3.5 Kokular ve aromalar	13
1.3.6 Optik parlaticılar.....	14
1.3.7 Alev geciktiriciler.....	15
1.3.8 Plastikleştiriciler.....	16
1.3.9 Patlayıcılar.....	17
2 UYGULANAN PROSES VE TEKNİKLER	19
2.1 Başlangıç: Birim prosesleri ve işlemleri	19
2.1.1 Ara ürünler	20
2.1.2 İzomerler ve yan ürünler	21
2.2 Çok amaçlı tesisler.....	22
2.3 Ekipman ve birim işlemleri.....	24
2.3.1 Reaktörler.....	24
2.3.1.1 Reaktörlere sıvı ilavesi	25
2.3.2 Ürün saflaştırma ekipmanları ve işlemleri.....	25
2.3.2.1 Kurutma.....	25
2.3.2.2 Sıvı-katı ayırma	26
2.3.2.3 Damıtma.....	26
2.3.2.4 Sıvı-sıvı özütlemesi	26
2.3.3 Soğutma.....	27
2.3.4 Temizleme	27
2.3.5 Enerji temini	28
2.3.6 Vakum sistemleri.....	29
2.3.7 Egzoz gazlarının geri kazanılması/azaltılması.....	30
2.3.8 Atık su akışlarına uygulanan geri kazanım/azaltma	31
2.3.9 Yer altı sularının korunması ve yangın söndürme suyu	32
2.3.10 Çözücü geri kazanımı	33
2.4 Saha yönetimi ve izleme	34
2.4.1 Emisyon envanterleri ve izleme	34
2.4.2 Kaynaklara ve parametrelere/kirleticilere genel bakış.....	35
2.4.2.1 Atık gaz emisyonları	35
2.4.2.2 Çözücüler ve uçucu organik bileşikler	36
2.4.2.3 Atık su emisyonları.....	37
2.4.2.4 Biyolojik olarak bozunabilirlik ve organik bileşiklerin ortadan kaldırılması.....	38

2.5.1	N-asilasyon	40
2.5.2	Alkil halojenürlerle alkilasyon	41
2.5.3	Yoğunlaştırma	42
2.5.4	Diazotizasyon ve azo bağlama	43
2.5.5	Esterleştirme	45
2.5.6	Halojenasyon	48
2.5.7	Nitrasyon	51
2.5.8	Nitratlı alkollerin imalatı	53
2.5.9	İnorganik maddelerle oksidasyon	54
2.5.10	Fosgenasyon	55
2.5.11	Aromatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi	56
2.5.11.1	Hidrojenle katalitik indirgeme	56
2.5.11.2	Demirle indirgeme	57
2.5.11.3	Alkali sülfür indirgeme	58
2.5.11.4	Ürün saflaştırma	58
2.5.12	Sülfonasyon	59
2.5.13	SO ₃ ile sülfonasyon	61
2.5.14	Klorosülfonik asit ile sülfoklorinasyon	63
2.5.15	Wittig reaksiyonu	65
2.5.16	Ağır metaller içeren prosesler	66
2.6	Fermantasyon	68
2.6.1	İşlemler	68
2.6.2	Çevresel sorunlar	70
2.7	İlişkili faaliyetler	72
2.7.1	Formülasyon	72
2.7.2	Doğal malzemelerden özütleme	73
3	MEVCUT EMİSYON VE TÜKETİM SEVİYELERİ	75
3.1	Havaya salınan emisyonlar	75
3.1.1	UOB emisyonları: Genel bakış	75
3.1.2	Konsantrasyon değerleri ve DeNO _x verimlilikleri	76
3.1.3	Kütle akışları	79
3.2	Atık su	82
3.2.1	Bildirilen COD ve BOD ₅ emisyonları ve giderme verimlilikleri	82
3.2.2	İnorganik parametreler için bildirilen emisyonlar ve ilgili giderme verimlilikleri	85
3.2.3	AOX için bildirilen emisyon değerleri ve toksisiteler	87
3.3	Atık	88
4	METİNİN BELİRLENMESİNDE DİKKATE ALINMASI GEREKEN TEKNİKLER	89
4.1	Çevresel etkinin önlenmesi	90
4.1.1	Yeşil kimya	90
4.1.2	ÇSG hususlarının proses geliştirme çalışmalarına entegre edilmesi	92
4.1.3	Çözücü seçim kılavuzu için örnek	94
4.1.4	Alternatif sentez ve reaksiyon koşulları için örnekler	98
4.1.4.1	Gaz-sıvı reaksiyonunda SO ₃ ile sülfonasyon	98
4.1.4.2	Bir naftilamin sülfonik asidin kuru asetilasyonu	99
4.1.4.3	TPPO'nun artırılması/bertaraf edilmesi yerine geri dönüştürülmesi	100
4.1.4.4	Kimyasal prosesler ile enzimatik proseslerin karşılaştırılması	103
4.1.4.5	Katalitik indirgeme	105
4.1.4.6	Mikro yapıli reaktör sistemleri	106
4.1.4.7	İyonik sıvılarda reaksiyonlar	108
4.1.4.8	Kriyojenik reaksiyonlar	110
4.1.4.9	Süper kritik CO ₂ 'deki reaksiyonlar	111
4.1.4.10	Butillityum ikamesi	113
4.1.5	Doğal ürünlerden özütleme	114
4.1.5.1	Sıvı CO ₂ ile doğal ürünlerden özütleme	114
4.1.5.2	Karşı akımlı bant özütlemesi	115
4.1.5.3	Özütleme sonucu oluşan artık bitki materyalinin yeniden kullanımının sağlanması	116
4.1.6	Güvenlik değerlendirmesi	117
4.1.6.1	Kimyasal reaksiyonların fiziko-kimyasal güvenlik değerlendirmesi	117
4.1.6.2	Kontrolsüz reaksiyonların önlenmesi hakkında	122
4.1.6.3	Faydalı bağlantılar ve ek bilgi	123
4.2	Çevresel etkilerin en aza indirilmesi	124
4.2.1	Son teknolojileri içeren çok amaçlı bir tesis	124
4.2.2	Prosesin uygulamaya koyulmasından önce saha değerlendirmesi	126
4.2.3	Herbisit üretiminde alınan önlemler	128

4.2.4	“Harf asidi” üretiminin iyileştirilmesi	130
4.2.5	Susuz vakum oluşturma.....	132
4.2.6	Halka ortamı olarak çözücüler kullanılan sıvı halkalı vakum pompaları	134
4.2.7	Kapalı çevrim sıvı halkalı vakum pompaları	136
4.2.8	Pig sistemleri	137
4.2.9	Dolaylı soğutma	140
4.2.10	Yaklaşma noktası (pinch) metodolojisi.....	141
4.2.11	Enerjik olarak birleştirilmiş damıtma.....	144
4.2.12	Optimize edilmiş ekipman temizliği (1).....	146
4.2.13	Optimize edilmiş ekipman temizliği (2).....	147
4.2.14	UOB emisyonlarının en aza indirilmesi (1)	148
4.2.15	UOB emisyonlarının en aza indirilmesi (2)	149
4.2.16	Kapların hava sızdırmazlığı	151
4.2.17	Kapların şoklu inertizasyonu.....	152
4.2.18	Kaplara sıvı ilavesi	154
4.2.19	Kapalı sistemlerde katı-sıvı ayrımı	155
4.2.20	Damıtma işlemlerinden egzoz gazı hacim akışlarının en aza indirilmesi	156
4.2.21	Atık su akışlarının ayrılması	158
4.2.22	Karşı akımlı ürün yıkama.....	160
4.2.23	Reaksiyon kontrolü için örnek: Azo bağlama	162
4.2.24	Yüksek tuz içerikli ana sıvılardan kaçınma	163
4.2.25	Reaktif özütleme	165
4.2.26	Boya imalatında basınçlı geçirgenliğin kullanılması	166
4.2.27	Zemin koruması	168
4.2.28	Yangın söndürme suyu ve kontamine olmuş yüzey suyunun tutulması	170
4.2.29	Örnek: Fosgenasyon operatörlerinin eğitimi	171
4.2.30	Örnek: Fosgenin kullanımı.....	173
4.3	Atık akışlarının yönetimi ve artırılması.....	175
4.3.1	Denklikler ve izleme	176
4.3.1.1	Proses atık akışı analizi	176
4.3.1.2	Atık su akışlarının analizi	179
4.3.1.3	Refrakter organik yük: Zahn-Wellens testi	181
4.3.1.4	Çözücüler (UOB), çok tehlikeli maddeler ve ağır metaller için kütle denklikleri	183
4.3.1.5	Atık su akışları için TOC denkliği.....	185
4.3.1.6	Atık su akışları için AOX denkliği	187
4.3.1.7	Proseslerden kaynaklanan egzoz gazı hacim akışlarının izlenmesi	189
4.3.1.8	Atık gaz emisyonlarının izlenmesi	190
4.3.2	Birim proseslerden kaynaklanan atık akışları.....	192
4.3.2.1	N-asilasyondan kaynaklanan atık akışları	192
4.3.2.2	Alkil halojenürlerle yapılan alkilasyonlardan kaynaklanan atık akışları	194
4.3.2.3	Yoğunlaştırma işlemlerinden kaynaklanan atık akışları	196
4.3.2.4	Diazotizasyon ve azo bağlamadan kaynaklanan atık akışları	198
4.3.2.5	Halojenasyondan kaynaklanan atık akışları.....	203
4.3.2.6	Nitrasyonlardan kaynaklanan atık akışları.....	206
4.3.2.7	Aromatik nitro bileşiklerinin indirgenmesinden kaynaklanan atık akışları	209
4.3.2.8	Sülfonasyondan kaynaklanan atık akışları	212
4.3.2.9	SO ₃ ile sülfonasyondan kaynaklanan atık akışları.....	216
4.3.2.10	Sülfoklorinasyondan kaynaklanan atık akışları	218
4.3.2.11	Fermentasyondan kaynaklanan atık su akışları	220
4.3.3	Aromatik çözücülerin ve düşük alkollerin geri kazanımı	222
4.3.4	Çözücülerin ve yan ürünlerin yeniden kullanımı ve geri dönüşümü	226
4.3.5	Egzoz gazlarının artırılması	227
4.3.5.1	Egzoz gazlarından NO _x geri kazanımı.....	227
4.3.5.2	Egzoz gazlarından HCl geri kazanımı.....	229
4.3.5.3	Egzoz gazlarındaki HCl'nin yıkanması ve ilgili emisyon seviyeleri	232
4.3.5.4	Egzoz gazlarından brom ve HBr'nin geri kazanımı	234
4.3.5.5	Egzoz gazlarından fazla klorun soğurulması	236
4.3.5.6	Reaktörlerden ve damıtmalardan çıkan UOB'nin yoğunlaştırılması	238
4.3.5.7	UOB'lerin termal oksidasyonu ve sıvı atıkların birlikte yakılması	240
4.3.5.8	Halojenli atık çözücülerin birlikte yakılması	244
4.3.5.9	Metanolün sıyırılması ve termal oksidasyonu	246
4.3.5.10	UOB emisyonlarının önlenmesi ve azaltılmasına yönelik strateji.....	248
4.3.5.11	Asetilenin geri kazanılması ve azaltılması.....	249
4.3.5.12	1,2-dikloroetanin katalitik oksidasyonu	252
4.3.5.13	UOB'lerin birleşik konsantrasyonu ve katalitik oksidasyonu	254
4.3.5.14	Termal olmayan egzoz gazlarının artırılması	256
4.3.5.15	Termal olmayan plazmanın indüksiyonu ve UOB'lerin katalitik oksidasyonu.....	258
4.3.5.16	Emisyon konsantrasyonu piklerinin en aza indirilmesi	259

4.3.5.17	Modüler bir egzoz gazı arıtma düzeneğinin yönetimi	261
4.3.5.18	UOB arıtma yönteminin seçimi ve emisyon seviyeleri	264
4.3.5.19	NOx: Geri kazanım, azaltma ve emisyon seviyeleri	268
4.3.5.20	Egzoz gazlarındaki NH ₃ 'ün yıkanması ve ilgili emisyon seviyeleri	272
4.3.5.21	Egzoz gazlarındaki SO _x 'in yıkanması ve ilgili emisyon seviyeleri	274
4.3.5.22	Egzoz gazlarındaki partiküllerin uzaklaştırılması	276
4.3.6	Serbest siyanürlerin yok edilmesi	277
4.3.6.1	Serbest siyanürlerin NaOCl ile yok edilmesi	277
4.3.6.2	H ₂ O ₂ ile serbest siyanürlerin yok edilmesi	279
4.3.7	Atık su akışlarının yönetimi ve artırılması	281
4.3.7.1	Ayrırma yoluyla atık su akışlarının ön arıtımı	281
4.3.7.2	Oksidasyon yoluyla atık su akışlarının ön arıtımı	283
4.3.7.3	Bir OFC tesisindeki atık su akışları için ön arıtma seçenekleri	285
4.3.7.4	O ₂ ile ıslak oksidasyon yoluyla atık su akışlarının ortak ön arıtımı	287
4.3.7.5	Biyosit/bitki sağlığı ürünleri için üretim sahalarında ön arıtma	291
4.3.7.6	Atık su akışlarının yönetimi (1)	293
4.3.7.7	Atık su akışlarının yönetimi (2)	295
4.3.7.8	Atık su akışlarının yönetimi (3)	297
4.3.7.9	Ön arıtma yapılması veya bertaraf edilmesi zorunlu atık su akışları	298
4.3.7.10	Refrakter organik yükler (1)	300
4.3.7.11	Refrakter organik yükler (2)	302
4.3.7.12	Refrakter organik yükler (3)	303
4.3.7.13	Refrakter organik yükler (4)	304
4.3.7.14	Atık su akışlarından AOX'in giderilmesi (1)	306
4.3.7.15	Atık su akışlarından AOX'in giderilmesi (2)	309
4.3.7.16	Atık su akışlarından AOX'in giderilmesi (3)	311
4.3.7.17	AOX: Nano-filtreleme yoluyla atık su akışlarından iyot bileşiklerinin uzaklaştırılması	313
4.3.7.18	Atık su akışlarından CHC'lerin ve çözücülerin uzaklaştırılması	314
4.3.7.19	Atık su akışlarından CHC'lerin uzaklaştırılması (2)	316
4.3.7.20	Atık su akışlarından CHC'lerin uzaklaştırılması (3)	318
4.3.7.21	Proses sularından nikelin uzaklaştırılması	319
4.3.7.22	Atık su akışlarından ağır metallerin uzaklaştırılması	321
4.3.7.23	Atık su akışlarından iyodun geri kazanımı	324
4.3.7.24	Yüksek P yükleri içeren atık su akışlarının bertaraf edilmesi	325
4.3.8	Toplam çıkış suyunun arıtımı ve ilgili emisyon seviyeleri	326
4.3.8.1	Toplam çıkış suyundaki ağır metaller için ulaşılabilir değerler	326
4.3.8.2	Toplam çıkış suyunun H ₂ O ₂ ile kimyasal oksidasyon yoluyla ön arıtımı	327
4.3.8.3	Saha dışı yerine saha içi biyolojik AAT	329
4.3.8.4	Kentsel atık su ile ortak arıtma	330
4.3.8.5	Saha dışı atık su arıtmanın etkinliğinin gösterilmesi	332
4.3.8.6	Toplam çıkış suyunun arıtılması	333
4.3.8.7	Biyolojik AAT'lerin korunması ve performansı (1)	335
4.3.8.8	Biyolojik AAT'lerin korunması ve performansı (2)	337
4.3.8.9	COD giderme oranları: Atık su akışları	339
4.3.8.10	COD emisyon seviyelerinin ve giderme oranlarının anlaşılması	340
4.3.8.11	BOD giderme oranları ve emisyon seviyeleri	344
4.3.8.12	AOX giderme oranları ve emisyon seviyeleri	346
4.3.8.13	LID emisyon seviyeleri	348
4.3.8.14	Azot emisyon seviyeleri	350
4.3.8.15	Atık suların inorganik azotun giderilmesi	352
4.3.8.16	Atık suların fosfor bileşiklerinin giderilmesi	353
4.3.8.17	Fosfor emisyon seviyeleri	354
4.3.8.18	Aktif bileşen üretiminden kaynaklanan çıkış sularının biyolojik olarak izlenmesi	356
4.3.8.19	Atık su akışlarının artırılması için bir yönetim aracı olarak tüm çıkış suyu değerlendirmesi	358
4.3.8.20	Toksiste ve TOC'nin hat içi izlenmesi	359
4.3.8.21	Biyolojik arıtma öncesi ve sonrası toplam çıkış suyunun izlenmesi	361
4.4	Çevre yönetimi araçları	363
5	MEVCUT EN İYİ TEKNİKLER	371
5.1	Çevresel etkinin önlenmesi ve en aza indirilmesi	373
5.1.1	Çevresel etkinin önlenmesi	373
5.1.1.1	Çevre, sağlık ve güvenlik hususlarının proses geliştirme çalışmalarına entegre edilmesi	373
5.1.1.2	Proses güvenliği ve kontrolsüz reaksiyonların önlenmesi	374
5.1.2	Çevresel etkinin en aza indirilmesi	375
5.1.2.1	Tesis tasarımı	375

5.1.2.2	Zemin koruma ve su tutma alternatifleri	375
5.1.2.3	UOB emisyonlarının en aza indirilmesi	376
5.1.2.4	Egzoz gazı hacim akışlarının ve yüklerinin en aza indirilmesi	376
5.1.2.5	Atık su akışlarının miktar ve yükünün en aza indirilmesi	378

5.1.2.6	Enerji tüketiminin en aza indirilmesi	379
5.2	Atık akışlarının yönetimi ve artırılması.....	380
5.2.1	Kütle dengelikleri ve proses atık akışı analizi	380
5.2.2	Çözücülerin yeniden kullanımı	382
5.2.3	Egzoz gazlarının artırılması	382
5.2.3.1	UOB geri kazanım/azaltma tekniklerinin seçimi ve elde edilebilir emisyon seviyeleri	382
5.2.3.2	NOx'in geri kazanılması/azaltılması.....	385
5.2.3.3	HCl, Cl ₂ ve HBr/Br ₂ geri kazanımı/azaltılması	386
5.2.3.4	NH ₃ emisyon seviyeleri.....	386
5.2.3.5	Egzoz gazlarından SOx'in uzaklaştırılması	386
5.2.3.6	Egzoz gazlarından partiküllerin uzaklaştırılması	387
5.2.3.7	Egzoz gazlarından serbest siyanürlerin uzaklaştırılması.....	387
5.2.4	Atık su akışlarının yönetimi ve artırılması.....	387
5.2.4.1	Ayrılması, ön arıtımı veya bertaraf edilmesi gereken tipik atık su akışları	387
5.2.4.2	İlgili refrakter organik yüke sahip atık su akışlarının arıtımı	388
5.2.4.3	Atık su akışlarından çözücülerin uzaklaştırılması.....	389
5.2.4.4	Atık su akışlarındaki halojenli bileşiklerin uzaklaştırılması	389
5.2.4.5	Ağır metal içeren atık su akışlarının ön arıtımı	390
5.2.4.6	Serbest siyanürlerin yok edilmesi.....	391
5.2.4.7	Biyolojik atık su arıtma	391
5.2.4.8	Toplam çıkış suyunun izlenmesi	393
5.3	Çevre yönetimi.....	394
6	YENİ GELİŞTİRİLEN TEKNİKLER.....	395
6.1	Karıştırmanın iyileştirilmesi	395
6.2	Proses yoğunlaştırma	397
6.3	Mikrodalga Destekli Organik Sentez.....	399
6.4	Sabit akışlı reaktör sistemleri.....	401
7	SON DEĞERLENDİRMELER.....	405
7.1	Bilgi alışverişinin niteliği.....	405
7.2	Gelecekteki çalışmalar için tavsiyeler.....	406
	REFERANSLAR.....	409
8	TERİMLER SÖZLÜĞÜ.....	415
8.1	Kısaltmalar ve açıklamalar	415
8.2	Sözlük	421
9	EKLER.....	423
9.1	Referans tesislere ilişkin açıklama	423

Şekiller listesi

Şekil 1.1: AB kimya endüstrisi satışlarının sektörel dağılımı (2003)	1
Şekil 1.2: İstihdam büyüklüğüne göre işletme sayısı ve satış miktarları	2
Şekil 1.3: Atık akışlarının yönetimi	4
Şekil 1.4: Ticari açıdan önemli boyaların ana kromoforları	5
Şekil 1.5: Organik pigmentlerin ana kullanım alanları	6
Şekil 1.6: Büyük üreticilerin dünya tekstil boyası pazarındaki payı	7
Şekil 1.7: Ana coğrafi bölgelerin dünya organik pigment pazarındaki payı	7
Şekil 1.8: API örnekleri	8
Şekil 1.9: Sektörlere göre vitamin kullanımı	10
Şekil 1.10: Biyosit ve bitki sağlığı ürünlerinin örnekleri	11
Şekil 1.11: 2001 yılında Avrupa mahsul koruma pazarı verileri	12
Şekil 1.12: Ürün sektörüne göre Batı Avrupa pazarı (AB ve EFTA), 2001	12
Şekil 1.13: Batı Avrupa mahsul koruma pazarında gerçek büyüme, 1990 – 2001	13
Şekil 1.14: Bazı koku ve aroma verici maddelere örnekler	13
Şekil 1.15: Bazı optik parlatici örnekleri	14
Şekil 1.16: Bazı alev geciktirici örnekleri	15
Şekil 1.17: Bölgelere göre bromlu alev geciktirici bileşikler için dünya pazarı	15
Şekil 1.18: Alev geciktirici malzemelere göre pazar bileşimi	16
Şekil 1.19: Bazı plastikleştirici örnekleri	16
Şekil 1.20: Bazı organik patlayıcı örnekleri	17
Şekil 2.1: Birkaç birim prosesi kullanılan bir sentezin açıklayıcı örneği	21
Şekil 2.2: Çok amaçlı bir tesisin tipik yerleşimi	22
Şekil 2.3: Bir üretim binasında kapların kullanımına örnek	23
Şekil 2.4: Karıştırmalı reaktör tankı (geleneksel sıcaklık kontrolü (sol) ve döngü reaktörü (sağ))	24
Şekil 2.5: İki kazanlı bir enerji besleme düzeneği örneği	28
Şekil 2.6: OFC sahalarında egzoz gazları için tipik olarak uygulanan geri kazanım/azaltma teknikleri	30
Şekil 2.7: OFC sahalarında atık su akışları için tipik olarak uygulanan geri kazanım/azaltma teknikleri	31
Şekil 2.8: OFC tesislerinde çözücü geri kazanımı için tipik olarak kullanılan işleme üniteleri	33
Şekil 2.9: %80'den fazla biyolojik olarak bozunabilirliğe sahip aromatik bileşik örnekleri	39
Şekil 2.10: %80'den az biyolojik olarak bozunabilirliğe sahip aromatik bileşik örnekleri	39
Şekil 2.11: N-asetilasyon için tipik işlem sırası ve ilgili atık akışları	41
Şekil 2.12: Diazotizasyon ve azo bağlama	43
Şekil 2.13: Diazotizasyon ve azo bağlama için tipik işlem sırası	44
Şekil 2.14: Yaygın esterleşme	45
Şekil 2.15: Esterleştirme için tipik işlem sırası	46
Şekil 2.16: Esterleştirmeden kaynaklanan atık akışları için uygulanan azaltma teknikleri	47
Şekil 2.17: Toluene türevlerinin yan zincir klorinasyonu	49
Şekil 2.18: Halojenasyon için damıtılabilir ürünlere kadar tipik işlem sırası	50
Şekil 2.19: Ürünlerin çökeltilmesiyle yapılan halojenasyon için tipik işlem sırası	50
Şekil 2.20: Aromatik bir bileşiğin nitrasyonu	51
Şekil 2.21: Nitrasyon için tipik işlem sırası	52
Şekil 2.22: Nitratlı alkollerin imalatı için tipik düzenek	53
Şekil 2.23: Aromatik nitro bileşiklerinin katalitik indirgenmesi	56
Şekil 2.24: Bir aromatik nitro bileşiğinin indirgenmesi için tipik işlem sırası	58
Şekil 2.25: Aromatik bir sistemin sülfonasyonu	59
Şekil 2.26: Bir sülfonasyon için tipik işlem sırası	60
Şekil 2.27: SO ₃ ile sülfonasyon	61
Şekil 2.28: Sıvı fazda SO ₃ ile sülfonasyon	62
Şekil 2.29: Gaz-sıvı reaksiyonunda SO ₃ ile sülfonasyon	62
Şekil 2.30: Klorosülfonik asit ile sülfoklorinasyon	63
Şekil 2.31: Sülfoklorinasyon için tipik işlem sırası	64
Şekil 2.32: Fermantasyonlar ve sonraki saflaştırma işlemleri için tipik işlem sırası	69
Şekil 2.33: Fermantasyondan kaynaklanan atık akışları için uygulanan azaltma teknikleri	71
Şekil 3.1: İspanya'da OFC sektöründen kaynaklanan UOB emisyonlarının bileşimi	75
Şekil 4.1: TPPO'nun bertaraf edilmesi için arıtma adımları	100
Şekil 4.2: TPPO'nun TPP'ye dönüştürülmesindeki adımlar	102
Şekil 4.3: TPPO'nun geri dönüştürüldüğü ve dönüştürülmediği bir Wittig reaksiyonu için genel denklikler	102
Şekil 4.4: Bir vitamin öncüsünün sentezi için beş plakalı mikro reaktör	106

Şekil 4.5: Süper kritik reaktör sistemi	111
Şekil 4.6: Güvenlik değerlendirmesi prosedürü	119
Şekil 4.7: Normal işlemler için yinelemeli değerlendirme stratejisi	120
Şekil 4.8: İki sahanın ulaşımına ilgili değerlendirme	126
Şekil 4.9: İki sahanın yeni bir üretimden kaynaklanan atık akışlarıyla ilgili değerlendirme	126
Şekil 4.10: Su kontaminasyonu olmadan vakum oluşturma örneği	132
Şekil 4.11: Halka sıvısı olarak i-propanol kullanılan sıvı halkalı bir pompanın düzeni	134
Şekil 4.12: Endüstriyel uygulamalar için bir borudaki bir pigin tipik özellikleri	137
Şekil 4.13: İki sıcak akış	141
Şekil 4.14: Bileşik sıcak eğrisi	141
Şekil 4.15: Yaklaşma noktası ve enerji hedeflerini gösteren bileşik eğriler	141
Şekil 4.16: Yaklaşma noktasının üstündeki ve altındaki sistemlerin şematik gösterimi	142
Şekil 4.17: Yaklaşma noktası boyunca ısı emici ortamdan ısı kaynağına ısı transferi	142
Şekil 4.18: DMF'nin enerjik olarak birleştirilmiş damıtılması	144
Şekil 4.19: Kapalı damıtma sistemi örneği	156
Şekil 4.20: Bir üretim binasından atık su akışlarının ayrılması	158
Şekil 4.21: TNT üretiminde karşı akımlı ürün yıkama	160
Şekil 4.22: Basınç geçirgenliği kullanarak ürün ayırma	166
Şekil 4.23: Ana sıvılar üzerinde Zahn-Wellens testleri ve BOD/TOC oranının karşılaştırılması	181
Şekil 4.24: Atık su akışları için TOC denkliği örneği	185
Şekil 4.25: Atık su akışları için AOX denkliği örneği	187
Şekil 4.26: Bir azaltma sistemini paylaşan iki üretim hattından toplam organik C profili	190
Şekil 4.27: N-asilasyonlardan kaynaklanan atık akışları için geri kazanım/azaltma teknikleri	192
Şekil 4.28: Alkil halojenürlerle alkilasyondan kaynaklanan atık akışları için geri kazanım/azaltma teknikleri	195
Şekil 4.29: Yoğunlaştırma işlemlerinden kaynaklanan atık akışları için geri kazanım/azaltma teknikleri	196
Şekil 4.30: Diazotasyon ve azo bağlamadan kaynaklanan atık akışları için uygulanan azaltma teknikleri	198
Şekil 4.31: Halojenasyonlardan kaynaklanan atık akışları için geri kazanım/azaltma teknikleri	203
Şekil 4.32: Nitrasiyondan kaynaklanan atık akışları için uygulanan azaltma teknikleri	207
Şekil 4.33: Nitroaromatiklerin indirgenmesinden kaynaklanan atık akışlarının artırılması	209
Şekil 4.34: Sülfonasyondan kaynaklanan atık akışları için uygulanan azaltma teknikleri	214
Şekil 4.35: SO ₃ ile sülfonasyon için uygulanan azaltma teknikleri	216
Şekil 4.36: Sülfoklorinasyondan kaynaklanan atık akışlarının artırılması	218
Şekil 4.37: Toluen geri kazanımı	224
Şekil 4.38: Bir toluen/metanol karışımının geri kazanılması ve ayrılması	224
Şekil 4.39: Egzoz gazlarından toluen geri kazanımı	225
Şekil 4.40: Egzoz gazlarından toluen/metanol karışımının geri kazanılması	225
Şekil 4.41: Bir kademeli yıkayıcıyla egzoz gazlarından NO _x geri kazanımı	227
Şekil 4.42: Baca gazından HCl geri kazanımı	229
Şekil 4.43: Noktasal kaynaklardan çıkan HCl emisyonları için konsantrasyon değerleri	232
Şekil 4.44: Noktasal kaynaklardan çıkan HCl emisyonları için konsantrasyon değerleri	232
Şekil 4.45: HBr ve Br ₂ 'nin geri kazanılması/uzaklaştırılması için yıkama sistemi	234
Şekil 4.46: Fazla klorun soğurulması	236
Şekil 4.47: Bir reaktörde iki aşamalı yoğunlaştırma	238
Şekil 4.48: Atık gazlar ve sıvı atıklar için modüler termal arıtma tesisi	240
Şekil 4.49: Atık su akışlarından metanolün sıyırılması ve termal oksidasyonu	246
Şekil 4.50: Asetilen geri kazanım sistemi	249
Şekil 4.51: 1,2-dikloroetan içeren bir egzoz gazının katalitik oksidasyonu	252
Şekil 4.52: UOB'lerin birleşik konsantrasyonu ve katalitik oksidasyonu	254
Şekil 4.53: Emisyon konsantrasyonu piklerinin yumuşatılması	259
Şekil 4.54: OFC noktasal kaynaklarından çıkan UOB emisyonlarının konsantrasyon değerleri	265
Şekil 4.55: OFC noktasal kaynaklarından çıkan UOB emisyonlarının kütle akışı değerleri	265
Şekil 4.56: Noktasal kaynaklardan çıkan NO _x emisyonlarının konsantrasyon değerleri	268
Şekil 4.57: Noktasal kaynaklardan çıkan NO _x emisyonlarının kütle akışı değerleri	268
Şekil 4.58: *020A,I* sahasında SNCR için değiştirilen NO _x ayar noktasının etkisi	269
Şekil 4.59: Noktasal kaynaklardan çıkan NH ₃ emisyonları için konsantrasyon değerleri	272
Şekil 4.60: Noktasal kaynaklardan çıkan NH ₃ emisyonlarının kütle akışı değerleri	272
Şekil 4.61: Noktasal kaynaklardan çıkan SO _x emisyonlarının konsantrasyon değerleri	274
Şekil 4.62: Noktasal kaynaklardan çıkan SO _x emisyonlarının kütle akışı değerleri	274
Şekil 4.63: Noktasal kaynaklardan çıkan partikül emisyonları için konsantrasyon değerleri	276
Şekil 4.64: Noktasal kaynaklardan çıkan partikül emisyonları için kütle akışı değerleri	276
Şekil 4.65: Siyanürlerin yok edilmesi	277
Şekil 4.66: H ₂ O ₂ ile siyanürlerin yok edilmesi	279
Şekil 4.67: *010A,B,D,I,X* tarafından belirlenen ön arıtma/arıtma seçenekleri	285

Şekil 4.68: O ₂ ile ıslak oksidasyon yoluyla ortak ön arıtma	287
Şekil 4.69: Harici bir kaynaktan gelen atık su akışlarının değerlendirme sonuçları	289
Şekil 4.70: Referans tesislerdeki atık su akışlarının yönetimi	293
Şekil 4.71: Referans tesiste alınan karar	295
Şekil 4.72: Referans tesislerde alınan kararlar	300
Şekil 4.73: Referans tesiste alınan kararlar	304
Şekil 4.74: Biyolojik AAT'lere giriş ve çıkıştaki AOX konsantrasyonları	307
Şekil 4.75: AOX içeren atık su akışlarının arıtılması.....	309
Şekil 4.76: Atık su akışlarından AOX'ın uzaklaştırılması için iki aşamalı membran düzeneği	311
Şekil 4.77: CHC'lerin ön arıtımı	316
Şekil 4.78: Proses sularından nikelin uzaklaştırılması	319
Şekil 4.79: Ağır metaller için arıtma yapılacak atık su akışlarının seçimi	321
Şekil 4.80: Toplam çıkış suyunun iki biyolojik ve bir aktif karbon aşamalı arıtımı	333
Şekil 4.81: 2002'den 2004'e kadar seçilen üç dönem için NH ₄ -N emisyon seviyeleri	338
Şekil 4.82: OFC sahalarında yer alan biyolojik AAT'lerdeki COD giderme oranları ve emisyon seviyeleri	341
Şekil 4.83: Toplam çıkış suyunun biyolojik arıtımı için COD giderme profili	342
Şekil 4.84: Çok amaçlı bir sahadaki biyolojik bir AAT'nin giriş ve deşarj değerleri.....	342
Şekil 4.85: *043A,I* tesisinin biyolojik AAT'sine hacim akışı	342
Şekil 4.86: Ulaşılan BOD emisyon seviyesiyle ilgili BOD giderme oranları	344
Şekil 4.87: AOX giderme oranları ve emisyon seviyeleri	346
Şekil 4.88: Toplam çıkış suyunun değerlendirilmesinden elde edilen toksisite değerleri.....	348
Şekil 4.89: Biyolojik AAT sonrası azot emisyon seviyeleri	350
Şekil 4.90: OFC sahalarındaki biyolojik AAT'lerin toplam P girdi ve çıktı seviyeleri	354
Şekil 4.91: *040A,B,I* çıkış suyundaki ortalama artık akut toksisite	356
Şekil 4.92: Hat içi toksisite izleme ilkesi	359
Şekil 5.1: UOB geri kazanım/azaltma tekniklerinin seçimi için MET.....	384
Şekil 6.1: Geleneksel sıcaklık kontrolü ve sabit akış kontrolünün karşılaştırılması	401

Tablolar listesi

Tablo 1.1: Boyaların kullanım veya uygulama yöntemine göre sınıflandırılması	5
Tablo 1.2: Batı Avrupa'nın önde gelen boya üreticilerinin yeniden yapılandırılması	8
Tablo 1.3: Avrupa eczacılık endüstrilerinin ekonomik verileri	9
Tablo 1.4: Vitamin olarak sınıflandırılan bileşikler ve gruplar	10
Tablo 1.5: Kontrol altına alınan haşere türüne göre pestisit grupları.....	11
Tablo 2.1: Endüstriyel ince organik kimyasal sektöründe kullanılan ana birim prosesleri ve birim işlemleri	19
Tablo 2.2: Birincil ara ürünler ve diğer ara ürünlerin örnekleri.....	20
Tablo 2.3: İzomerlerin ve yan ürünlerin oluşumuna ilişkin bir örnek	21
Tablo 2.4: Doğrudan ve dolaylı soğutma.....	27
Tablo 2.5: Bazı pompa tipleri ve temel çevre sorunları.....	29
Tablo 2.6: Bir emisyon envanteri oluşturmak için tipik araçlar.....	34
Tablo 2.7: Atık gaz emisyonları için kaynaklara ve kirleticilere genel bakış	35
Tablo 2.8: OFC sektöründe kullanılan bazı çözücüler.....	36
Tablo 2.9: UOB Yönergesinde eczacılık ürünlerinin üretimi için sınır değerler	36
Tablo 2.10: Atık su akışlarının kaynaklarına, kontaminantlara ve ilgili parametrelere genel bakış.....	37
Tablo 2.11: Organik kimyasalların bozunması için seçilmiş test yöntemleri	38
Tablo 2.12: Esterleştirmeden kaynaklanan atık su akışları için örnek veriler.....	46
Tablo 2.13: İnorganik maddelerle oksidasyonlara genel bakış	54
Tablo 2.14: Oksidasyonlardan kaynaklanan atık akışları için örnek veriler	54
Tablo 2.15: Bazı toksik gazların karşılaştırılması.....	55
Tablo 2.16: Ağır metaller içeren tipik prosesler.....	66
Tablo 2.17: Ağır metalleri içeren proseslerden kaynaklanan atık akışı için örnek veriler	67
Tablo 2.18: Fermantasyondan kaynaklanan atık akışları için örnek veriler.....	70
Tablo 2.19: Formülasyon faaliyetlerinden kaynaklanan atık akışları için tipik örnekler	72
Tablo 2.20: Özütleme proseslerinden kaynaklanan atık akışları için tipik örnekler.....	73
Tablo 3.1: Seçilen parametreler için havaya salınan emisyonlara ilişkin konsantrasyonlar ve DeNO _x verimlilikleri ..	78
Tablo 3.2: Noktasal kaynaklardan çıkan emisyonlar için kütle akış değerleri	81
Tablo 3.3: COD ve BOD ₅ emisyonları, hacim akışları ve giderme verimlilikleri.....	84
Tablo 3.4: İnorganik parametreler için emisyon verileri ve giderme verimlilikleri	86
Tablo 3.5: AOX için emisyon değerleri ve toksisiteler.....	87
Tablo 3.6: Katalonya/İspanya'daki 20 OFC şirketi tarafından üretilen atıklar	88
Tablo 4.1: Bu bölümde açıklanan her teknik için verilen bilgilerin dökümü	89
Tablo 4.2: Çevre, sağlık ve güvenlik hususlarının proses geliştirme çalışmalarına entegre edilmesi	92
Tablo 4.3: *016A,I'nın çözücü seçim kılavuzu	96
Tablo 4.4: *016A,I*'nın çözücü seçim kılavuzunda dikkate alınan ve puanlanan özellikler	97
Tablo 4.5: Wittig prosesinde TPPO oluşturma örneği	100
Tablo 4.6: Enzimatik ve kimyasal proseslerin karşılaştırılması	103
Tablo 4.7: Bir hazırlama kabında ve mikro reaktörde pilot üretim için maliyetlerin karşılaştırılması.....	107
Tablo 4.8: Kimyasal prosesler veya tesisin işletimindeki sapmalardan kaynaklanan etkiler	121
Tablo 4.9: Referans herbisit üretim sahasında alınan önlemler.....	128
Tablo 4.10: J-asidi üretimi (geleneksel proses) için kütle denkliği	130
Tablo 4.11: H-asidi prosesinin revizyonu	130
Tablo 4.12: İki vakum oluşturma tekniğinin işletme maliyetlerinin karşılaştırılması	133
Tablo 4.13: Pig sistemlerinin uygulanmasına ilişkin örnekler	138
Tablo 4.14: Geleneksel ve pig boru hattı sistemi için maliyetlerin karşılaştırılması	138
Tablo 4.15: İnertleştirmeden kaynaklanan egzoz gazı miktarları için açıklayıcı örnek	152
Tablo 4.16: Tuzla çökelmeyi önlemek için proses modifikasyonu	163
Tablo 4.17: Basınç geçirgenliği ile ürün ayırmanın çevresel faydaları	166
Tablo 4.18: Fosgenin depolanması ve kullanılmasından kaynaklanan riskleri sınırlamaya yönelik önlemler	174
Tablo 4.19: Proses atık akışı analizi, akış şeması.....	176
Tablo 4.20: Proses atık akışı analizi, atık su akışlarının özellikleri.....	177
Tablo 4.21: Çok amaçlı bir tesisten atık su akışının analizi için örnek	179
Tablo 4.22: Bir kimyasal sahası için kütle denkliği	183
Tablo 4.23: Ayrı maddeler için izleme profili (mg/m ³ , 30 dakikalık değerler).....	190
Tablo 4.24: N-asetilasyondan kaynaklanan atık akışlarının artımı için örnek	192
Tablo 4.25: Alkil halojenürler ile alkilasyondan kaynaklanan atık akımlarının artımı için örnekler	194
Tablo 4.26: Yoğunlaşmalardan kaynaklanan atık akışlarının arıtılmasına ilişkin örnekler.....	196
Tablo 4.27: Diazotizasyon ve azo bağlama işlemlerinden kaynaklanan atık akışları için örnek veriler ..	199
Tablo 4.28: Ağır metaller içeren azo boya üretiminden kaynaklanan atık akışları için örnekler	200
Tablo 4.29: Diazotizasyon/azo bağlama işleminden kaynaklanan ana sıvılar ve yıkama suları için örnekler	201

Tablo 4.30: Halojenasyondan kaynaklanan atık akışlarının arıtılması için örnekler	204	
Tablo 4.31: Nitrasyondan kaynaklanan atık akışları için örnek veriler	206	
Tablo 4.32: Nitro-aromatiklerin indirgenmesinden kaynaklanan atık akışlarının arıtılması	210	
Tablo 4.33: Sülfonasyondan kaynaklanan atık akışları için örnek veriler	212	
Tablo 4.34: Sülfonasyonlardan kaynaklanan atık su akışlarına örnekler	213	
Tablo 4.35: Sülfoklorinasyondan kaynaklanan atık akışı örneği	219	
Tablo 4.36: Bir fermentasyon ünitesinden çıkan atık su akışları için örnekler	221	
Tablo 4.37: Egzoz gazlarından NO _x geri kazanımından kaynaklanan NO _x emisyonları	228	
Tablo 4.38: HCl'nin geri kazanılmasından kaynaklanan atık gaz emisyon seviyeleri	229	
Tablo 4.39: Son soğurma aşamasında elde edilen atık su çıkış seviyeleri	230	
Tablo 4.40: HCl geri kazanım sistemine kütle akışı	230	
Tablo 4.41: HCl geri kazanımından elde edilen maliyet avantajları	231	
Tablo 4.42: HBr/Br ₂ geri kazanım/uzaklaştırma sisteminden kaynaklanan emisyonlar	235	
Tablo 4.43: Termal atık gaz arıtımı için ulaşılabilir emisyon seviyeleri	241	
Tablo 4.44: Termal egzoz gazı arıtmasının sınırlarına ve kısıtlamalarına genel bakış	242	
Tablo 4.45: Termal atık gaz arıtmanın ekonomik maliyetlerine ve faydalarına genel bakış	242	
Tablo 4.46: Doğal gazın ikamesinden kaynaklanan maliyet tasarruflarının hesaplanması	243	
Tablo 4.47: Farklı sıcaklıklarda ve farklı kalma sürelerinde çalıştırılan bir yakma fırınından çıkan PCDD/F, PCB ve PAH seviyelerinin değerlendirilmesine ilişkin örnek	244	
Tablo 4.48: Sıyırma ve termal oksidasyon için operasyonel veriler	247	
Tablo 4.49: Sıyırma ve termal oksidasyonun birlikte kullanımı için işletme maliyetleri	247	
Tablo 4.50: 1,2-dikloroetan için ulaşılan emisyon seviyesi	252	
Tablo 4.51: Modüler bir azaltma düzeneği için ulaşılabilir emisyon değerleri	262	
Tablo 4.52: Daha sonra termal oksidasyon ile değiştirilen gaz yıkayıcılardan çıkan UOB emisyon seviyeleri için örnekler	264	
Tablo 4.53: Noktasal kaynaklardan çıkan UOB konsantrasyonları ve kütle akışları için örnekler	264	
Tablo 4.54: Uzaklaştırılan her bir ton UOB başına maliyet tahmini	266	
Tablo 4.55: Termal oksitleyicilerden/yakma fırınlarından kaynaklanan NO _x emisyonları	269	
Tablo 4.56: NO _x için ayarlanan değere göre bir SNCR'nin üre tüketimi	270	
Tablo 4.57: Nitrasyon ve kullanılan asitlerin geri kazanımından kaynaklanan NO _x emisyon verileri	270	
Tablo 4.58: Siyanürlerin yok edilmesinden sonra elde edilen emisyon değerleri	277	
Tablo 4.59: Siyanürlerin yok edilmesine ilişkin operasyonel veriler	278	
Tablo 4.60: Siyanürlerin yok edilmesinden sonra elde edilen emisyon değerleri	280	
Tablo 4.61: H ₂ O ₂ ile siyanürlerin yok edilmesine ilişkin işletme verileri	280	
Tablo 4.62: Atık su akışları için arıtma seçeneklerinin belirlenmesine ilişkin tipik örnekler	285	
Tablo 4.63: O ₂ ile ıslak oksidasyon yoluyla arıtılan atık su akışları için örnekler ve sonuçlar	288	
Tablo 4.64: *088I,X* sahasında O ₂ ile ıslak oksidasyona ilişkin işletme verileri	290	
Tablo 4.65: Ozonolize ilişkin işletme verileri ve performansı	291	
Tablo 4.66: Biyositlerin/bitki sağlığı ürünlerinin üretiminden kaynaklanan atık su akışlarının ön arıtımı	292	
Tablo 4.67: Atık su akışlarının ön arıtımından sonra toplam çıkış suyunun bozunabilirliği/giderilebilirliği	296	
Tablo 4.68: Ön arıtma yapılması veya bertaraf edilmesi zorunlu atık su akışları	298	
Tablo 4.69: Bir prosesten çıkan refrakter organik yükün değerlendirilmesine ilişkin örnek	300	
Tablo 4.70: AOX giderme ve biyolojik atık su arıtımından sonra meydana gelen salımlar	306	
Tablo 4.71: AOX giderimine ilişkin diğer örnekler	307	
Tablo 4.72: Biyolojik AAT'ye AOX girdisi üzerinde ön arıtmanın etkisinin gösterimi	309	
Tablo 4.73: Örnek durumda atık su akışlarının tipik özellikleri	311	
Tablo 4.74: *082A,I* örneğinde atık su akışlarından çözücülerin uzaklaştırılması	314	
Tablo 4.75: Bertaraf etme maliyetlerine kıyasla rejeneratın çökeltmesi ve filtrelmesine ilişkin maliyetler	320	
Tablo 4.76: Atık su akışlarından ağır metallerin uzaklaştırılması ve meydana gelen emisyon seviyesi	321	
Tablo 4.77: Ağır metallerin uzaklaştırılması için diğer örnekler ve meydana gelen emisyon seviyeleri	322	
Tablo 4.78: İyot içeren atık su akışlarına örnekler	324	
Tablo 4.79: P içeren ve bertaraf edilmesi gereken ana sıvılar	325	
Tablo 4.80: Toplam çıkış suyundaki ağır metaller için ulaşılabilir değerler	326	
Tablo 4.81: H ₂ O ₂ ile kimyasal oksidasyon uygulaması örnekleri	328	
Tablo 4.82: Biyolojik AAT sonrası ulaşılabilir emisyon değerleri	335	
Tablo 4.83: İyileştirmeden önce mevcut biyolojik AAT'nin düzeni ve N emisyon seviyeleri	337	
Tablo 4.84: Toplam çıkış suyunun alternatif arıtımı	340	
Tablo 4.85: Biyolojik AAT'lerin COD giderme oranlarını etkileyen faktörler	341	
Tablo 4.86: Referans tesislerde uygulanan izleme planı	362	
Tablo 5.1: Atık su akışlarının değerlendirilmesi için parametreler	381	
Tablo 5.2: Oksidatif olmayan geri kazanım/azaltma teknikleri için MET ile ilişkili UOB emisyon seviyeleri	383	

Tablo 5.3: Termal oksidasyon/yakma veya katalitik oksidasyona yönelik olarak toplam organik C için MET ile ilişkili emisyon seviyeleri	383
Tablo 5.4: Katalitik ve termal oksidasyon/yakma için seçim kriterleri	384
Tablo 5.5: MET ile ilişkili NO _x emisyon seviyeleri	385
Tablo 5.6: Saha içindeki biyolojik AAT girişi veya kentsel kanalizasyon sistemi girişindeki MET ile ilişkili AOX seviyeleri.....	390
Tablo 5.7: Saha içindeki biyolojik AAT'nin girişinde ağır metaller için MET ile ilişkili seviyeler	390
Tablo 5.8: Biyolojik AAT'den kaynaklanan emisyonlara ilişkin MET	392
Tablo 7.1: Organik İnce Kimyasallara ilişkin MET-Ref'ye dair çalışmanın zamanlaması	405
Tablo 7.2: Havaya salınan UOB emisyonları ile ilgili gelecekteki çalışmalar için tavsiyeler	406
Tablo 7.3: MET konsepti içinde bir değerlendirme için çok az bilgiye sahip olunan konular	407
Tablo 9.1: Referans tesislere ilişkin açıklama	426

KAPSAM

Organik İnce Kimyasallara (OFC) ilişkin MET-Ref, çok amaçlı tesislerde organik kimyasalların toplu imalatına odaklanmaktadır. Özel olarak bu belgede, EKÖK Yönergesi Ek 1'den aşağıdaki bölümle ele alınmaktadır:

- 4.1j Boyalar ve Pigmentler
- 4.4 Bitki sağlığı ürünleri ve biyositler
- 4.5 Eczacılık ürünleri (kimyasal ve biyolojik prosesler) ve

ayrıca

- 4.6 Patlayıcılar

(organik bileşiklerin imalatıyla ilişkili olması kaydıyla)

Çok amaçlı tesislerde seri üretim konusunun ardından, EK 1'de açıkça adlandırılmasa da, bu belgede aşağıdaki kimyasal kategorileri ele alınmaktadır:

- organik ara ürünler
- özel yüzey aktif maddeler
- aromalar, kokular, feromonlar
- plastikleştiriciler
- vitaminler (eczacılık ürünlerine ait)
- optik parlaticılar (boya ve pigmentlere ait)
- alev geciktiriciler.

Bu liste her şeyi kapsamamaktadır ve büyük miktarlarda üretimin sınırlandırılmasına yönelik herhangi bir eşik belirlenmemiştir. Bundan dolayı bir OFC üretim sahasında, daha büyük miktarlarda ürünler için kesikli, yarı kesikli ve sürekli olarak işletilen özel üretim hatlarının da yer alabileceği ima edilmektedir.

Belge kapsamındaki maddelerin çeşitliliği devasa boyuttadır. Bu nedenle, belgede belirli ürünlerin üretimi açıklanmamakta, çevreyle ilgili birim prosesleri ve birim işlemleri ile tipik bir sahada bulunan olağan altyapı ele alınmaktadır. Belgenin ‘yeşil kimyaya’ ilişkin kimya kitaplarının yerini alma amacı veya niteliği yoktur. Yalnızca proses tasarımının erken aşamaları için genel rehberlik sağlanmakta, büyük ölçüde proses modifikasyonları ve özellikle kaçınılmaz atık akışlarının üzerinde durulmaktadır.

CWW'ye dair MET-Ref arayüzü [31, Avrupa Komisyonu, 2003]

“Kimya sektöründe yaygın atık gaz ve atık su arıtma/yönetim sistemleri” konulu MET-Ref, kimyasal endüstrisinin genelinde yaygın olarak uygulanan teknikleri açıklamaktadır. Sonuç olarak, yalnızca genel sonuçlara ulaşılmış ve Organik İnce Kimyasalların imalatının belirli özellikleri dikkate alınmamıştır.

Bir bilgi kaynağı olarak CWW hakkındaki MET-Ref sonuçlarının kullanıldığı OFC hakkındaki MET-Ref’de, OFC bağlamında bu tekniklerin ek bir değerlendirmesi sunulmaktadır. Belgenin ana konusu, işletme modunun (toplu imalat, üretim operasyonları, sık ürün değişimi) arıtma tekniklerinin seçimi ve uygulanabilirliği üzerindeki etkisinin yanı sıra çok amaçlı bir sahayı yönetmenin zorluklarıdır. Ayrıca performans değerlendirmesi yapılmakta ve OFC'ye özgü bilgi ve verilere dayalı olarak sonuçlara ulaşılmaktadır.

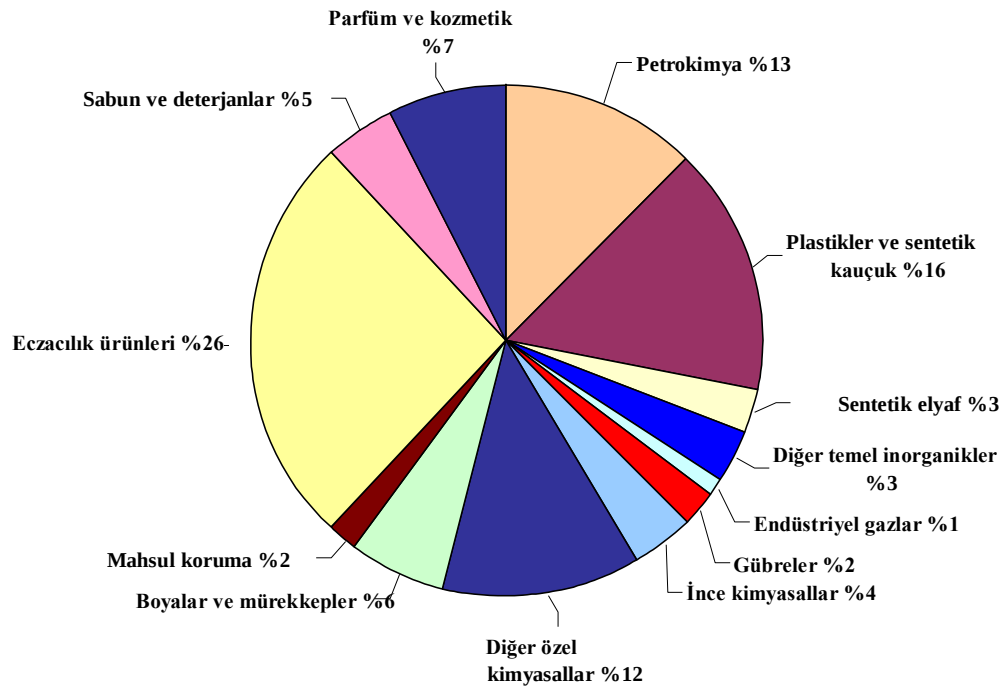
1 GENEL BİLGİ

1.1 Sektör

[18, CEFIC, 2003]

Kimya endüstrisi, 519000 milyon EURO'yu aşan satışları ve 65000 milyon EUR düzeyinde ticaret fazlasıyla AB ekonomisine önemli ölçüde katkıda bulunur ve Avrupa'nın bir numaralı ihracat sektörüdür. Organik İnce Kimyasallar (OFC) sektörü başta olmak üzere kimya endüstrisi ve tüm sektörleri küresel kapsamlıdır ve ürünleri ile dünya pazarında rekabet eder.

Doğrudan 1,7 milyon kişiyi istihdam eden kimya endüstrisi, doğrudan bağlantılı 3 milyon ek istihdam ile Avrupa'nın en büyük üçüncü endüstrisidir. OFC sektöründe 125000 milyon EURO ciro ile 0,6 milyondan fazla kişinin istihdam edildiği tahmin edilmektedir. Tipik işverenler, organik ince kimyasal iş birimlerine sahip büyük çok uluslu şirketleri içerir, ancak tüm sektör şirketlerinin %90'ından fazlası orta ölçekli şirketler ya da KOBİ'lerdir.

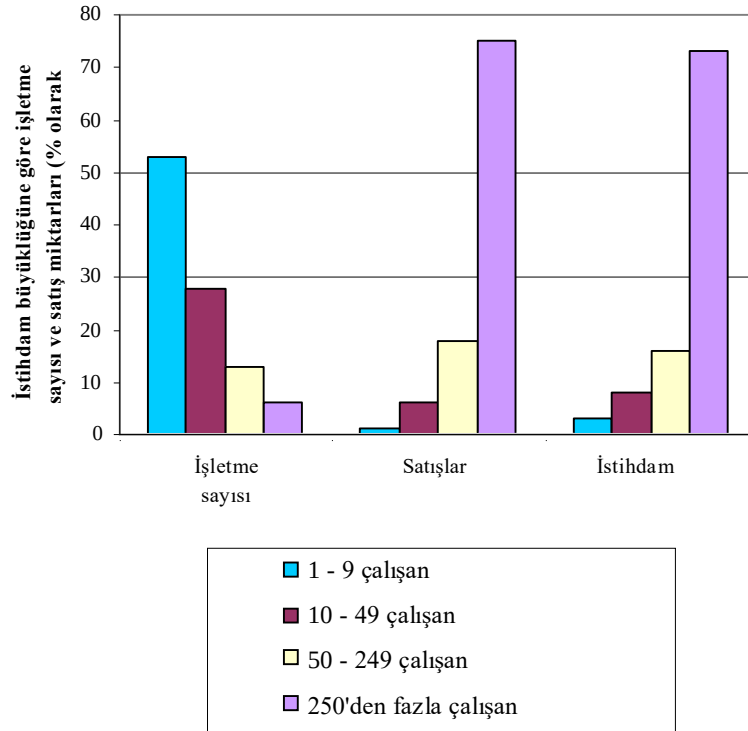


Şekil 1.1: AB kimya endüstrisi satışlarının sektörel dağılımı (2003)

Diğer özel ve ince kimyasallar, temel kimyasallardan daha küçük miktarlarda üretilir. Özel kimyasallar, sanayide kullanılan yardımcı maddeleri, boyalar ve pigmentleri, oleo-kimyasalları, mahsul koruma ve boyalar ve mürekkepleri kapsar. İnce kimyasallar eczacılık ara ürünlerini, tarımsal ara ürünleri ve kimyasal ara ürünleri içerir. Eczacılık ürünleri, temel eczacılık ürünlerini ve eczacılığa ilişkin preparatları kapsar.

Organik ince kimyasal üreticileri, genellikle çok amaçlı tesislerde kesikli proseslerle düşük miktarlarda imal edilen, tipik olarak yüksek katma değere sahip çeşitli kimyasal maddeler üretmektedir. Bu maddeler, bir saflık şartını karşılamaları veya belli bir etkiye sahip olmalarına dayanarak oldukça çeşitli son kullanıcı pazarlarına hizmet eden, çoğunlukla başka kimyasal şirketleri olan şirketlere satılır. Tipik büyük son kullanıcı pazarları arasında eczacılık ürünleri, zirai kimyasallar, boyar maddeler, aroma verici maddeler ve kokular, özel polimerler, elektronik ürünler, gıda katkı maddeleri ve katalizörler yer alır. OFC sektörünün tipik özelliği, harici satışlara ek olarak dâhili kullanım için ürün veya ara ürünlerin imalatıdır. Küresel pazar yılda yaklaşık %4 oranında büyümektedir ve şu anda yaklaşık 265000 milyon EUR (300000 milyon USD) değerindedir. Avrupalı OFC üreticilerini etkileyen talep modelleri şunlardır:

- büyük müşterilerin (örneğin ilaç şirketleri) devam eden küreselleşmesi ve sonuç olarak fason imalat gerektiren yeni kimyasal maddelerin sayısının azalması
- üretim faaliyetlerinin Uzak Doğu'ya kaymasının devam etmesi
- büyük çok uluslu şirketlerde modernizasyon ve maliyetlerin azaltılmasının devam etmesi ve bunun mevcut ve yeni düşük miktarlı maddelerin temini için daha fazla dış kaynak kullanımına yol açması
- artan düzenleme maliyetlerinin özellikle küçük üreticilerin maliyetlerini etkilemesi.



Şekil 1.2: İstihdam büyüklüğüne göre işletme sayısı ve satış miktarları

OFC üreticileri çok küçük işletmelerden (<10 personel) devasa çok uluslu şirketlere (>20000 personel) kadar değişebilen büyüklüklerde olup, tipik üretim sahaları 150 ila 250 personele sahiptir.

Sentez, fason imalat, araştırma ve tarama ve araştırma ve laboratuvar kimyasallarının tedariği gibi özel müşteri hizmetleri ile imalatı tamamlamak sektörün bir özelliğidir. OFC üreticilerinin temel özellikleri şunlardır:

- Esnek teknik beceriler ve proses becerileriyle desteklenen güçlü yönetim
- güçlü uygulama ve müşteri hizmetleri [99, D2 açıklamaları, 2005]
- uluslararası yönetim sistemlerinin benimsenmesi (örneğin ISO 9001, ISO 14001, EMAS ve “Sorumlu Bakım Programı”)
- kilolardan tonlara kadar ölçeklerde çeşitli karmaşık kimyasal işlemleri gerçekleştirme yeteneği
- benzersiz teknoloji platformları ve yeni, kanıtlanmış teknolojileri benimseme isteği
- Gerekğinde mevcut iyi imalat uygulamaları ile çalışabilen, iyi desteklenen çok işlevli varlıklar
- düzenleyici ve analitik altyapı
- hızlı geliştirme ve imalat
- özel sentez imalatına stratejik bağlılık
- esneklik ve yanıt verebilirlik
- güçlü inovasyon kabiliyeti ve üniversiteler ve araştırma kuruluşları ile bağlantılar
- tehlikeli maddelerin değiştirilmesi için önemli çalışmalar [99, D2 açıklamaları, 2005].

1.2 Çevre sorunları

OFC sektörünün temel çevre sorunları şunlardır:

- uçucu organik bileşik emisyonları
- yüksek bozunmaz organik bileşik yükü potansiyeline sahip atık sular
- nispeten yüksek miktarda çözücü kullanımı
- yüksek miktarlarda geri dönüştürülemez atıklar.

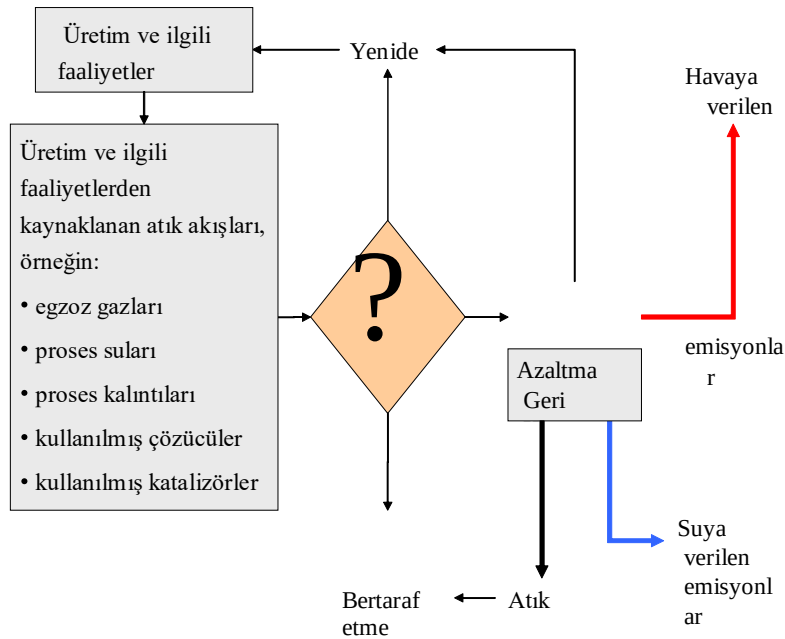
Muhtemel olarak kullanılan (ve yayılan) çok çeşitli maddeler arasında toksik olabilen, kanserojen olan veya kanserojen olduğundan şüphelenilen oldukça zararlı bileşikler yer alır.

Aşağıdaki değerler konunun boyutları hakkında bir fikir verebilir:

- Yılda 10000 ton çözücü girdisi olan (bu alışılmadık bir durum değildir) yeni bir şirket VOC Yönergesindeki sınır değerleri karşırsa, yıllık toplam 500 ton VOC emisyonu mümkündür.
- Aynı şirketin kendine ait geri dönüşüm/yakma tesisleri yoksa, kullanılan çözücülerden kalan yaklaşık 9500 ton çözücü bertaraf edilmelidir.
- Aynı şirket için, şirketin atık su arıtma tesisinde bozunmayan organik bileşikleri temsil eden yılda 50 ton KOİ emisyonu olağan dışı olmayacaktır.
- Daha "zor" bir üretim yelpazesine sahip daha büyük bir tesisten yıllık 1000 ton KOİ emisyonu mümkündür.

Atık akışlarının önlenmesi, en aza indirilmesi ve geri kazanılması/azaltılması

Reaksiyonun kendisi ve ürünü saflaştırmak veya ayırmak için gerçekleştirilen işlemler, belirlenmesi gereken çeşitli atık akışları (egzoz gazları, ana sıvılar, yıkama suları, kullanılmış çözücüler, kullanılmış katalizörler, yan ürünler) yaratır. Belirli bir atık akışı proseste değişiklik yapılarak önlenemiyorsa, çok amaçlı tesiste bu atık akışını geri kazanım veya azaltma tesislerine yönlendirmek veya atık olarak bertaraf etmek çok önemli bir zorluktur (Şekil 1.3).



Şekil 1.3: Atık akışlarının yönetimi

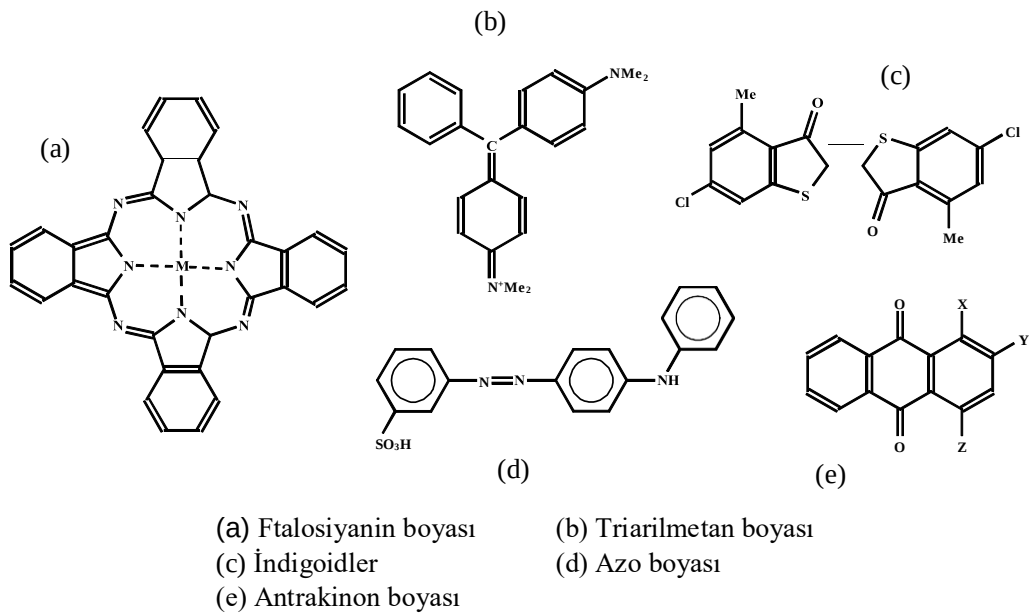
1.3 Bazı ürünler

1.3.1 Organik boyalar ve pigmentler

[1, Hunger, 2003, 2, Onken, 1996, 6, Ullmann, 2001, 19, Booth, 1988, 20, Bamfield, 2001, 46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]

1.3.1.1 Genel bakış

Boyalar ve pigmentler kimyasal yapılarına veya uygulama şekillerine göre sınıflandırılabilir. En önemli ticari ürünler azo, antrakınon, kükürt, indigoid, triarilmetan ve ftalosiyanın boyalarıdır. Şekil 1.4'te, başlıca kromoforlar ve Tablo 1.1'de, boyaların kullanım veya uygulama yöntemine göre sınıflandırılması gösterilmektedir.



Şekil 1.4: Ticari açıdan önemli boyaların ana kromoforları

Boyama yöntemi	Tercih edilen substrat/ tipik uygulama	Ana kimyasal sınıfı	Suda çözünürlük
Reaktif boyalar	Pamuk	Azo, metalize azo, ftalosiyanın, antrakınon	Çözünür
Dispers boyalar	Polyester, elektronik fotoğrafçılık	İyonik olmayan	Çözünmez
Direkt boyalar	Pamuk, rejenere selüloz	Anyonik, poli-azo	Çözünür
Küp boyaları	Selüloz lifleri	Antrakınon, indigoidler	Çözünmez Çözünür löko tuzları
Kükürt boyaları	Pamuk	Kükürt boyaları	Çözünür
Katyonik veya bazık boyalar	Kağıt, poliakrilo nitril, polyesterler	Triarilmetan	Çözünür
Asit boyalar	Naylon, yün, ipek, deri, kağıt, mürekkep püskürtmeli		Çözünür
Çözücü boyalar	Plastikler, benzin, yağlar, mumlar	Azo, antrakınon	Çözünmez

Tablo 1.1: Boyaların kullanım veya uygulama yöntemine göre sınıflandırılması

Bir veya iki önemli istisna dışında, günümüzde kullanılan tüm boya türleri 1880'lerde keşfedilmiştir. 1930 – 1950 döneminde naylon, polyester ve poliakrilonitril gibi sentetik liflerin piyasaya sürülmesi, bir sonraki önemli zorluğu meydana getirdi. 1954 yılında reaktif boyaların keşfi ve ticari lansmanı, pamuğun boyanmasında büyük bir atılımın habercisi oldu. Sonraki yirmi yıl boyunca reaktif boyalarla ilgili yoğun araştırmalar yapıldı ve araştırmalar bugün hala devam ediyor.

Günümüzde araştırmalarda önemli bir konu, antrakinon gibi renk verme açısından zayıf kromojenlerin, (heterosiklik) azo boyaları gibi renk verme açısından daha güçlü kromojenlerle değiştirilmesidir. Özellikle elektronik ürünler ve darbesiz baskı endüstrilerindeki yüksek teknoloji uygulamaları için de önemli çalışmalar yürütülmektedir.

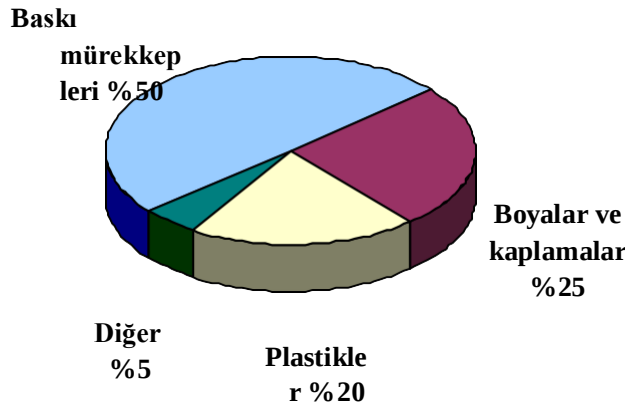
1.3.1.2 Pigmentler

Pigmentler, uygulama ortamında hemen hemen hiç çözünmeyen renklendirici maddeler olarak tanımlanırken, boyalar, uygulama ortamında çözünür olan renklendirici maddelerdir.

Renklendirmede kristal pigmentler, renklendirilecek ortama çözünmüş halde değil katı halde uygulanır. Pigmentlerin hem kimyasal hem de fiziksel özellikleri (örneğin partikül boyutu, partikül boyutu dağılımı, özel yüzey türleri ve spesifik yüzey alanı, kristal modifikasyonu ve kristal formu) endüstriyel uygulamaları için önemlidir.

Birçok organik pigment ve boya aynı temel kimyasal yapıya sahiptir. Pigmentlerde gerekli olan çözünmezlik, çözünen grupları çıkararak, karboksilik veya sülfonik asitlerin çözünmeyen tuzlarını oluşturarak (lake oluşturma), çözünür hale getirici gruplar olmadan bileşiklerde metal kompleksi oluşturarak ve özellikle çözünürlüğü azaltan grupları (örneğin amid grupları) dâhil ederek elde edilebilir.

Şekil 1.5'te, organik pigmentlerin en geniş kullanım alanları gösterilmektedir.

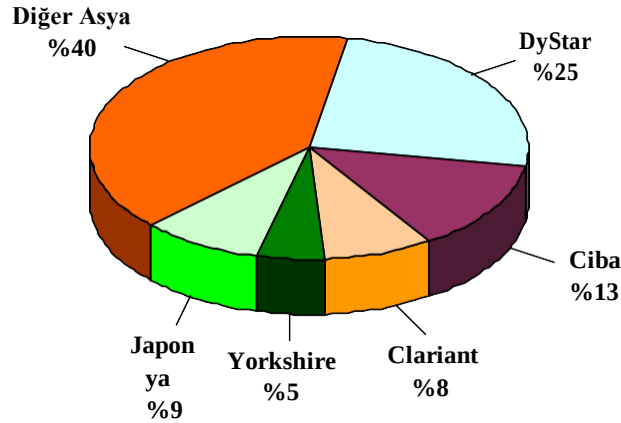


Şekil 1.5: Organik pigmentlerin ana kullanım alanları

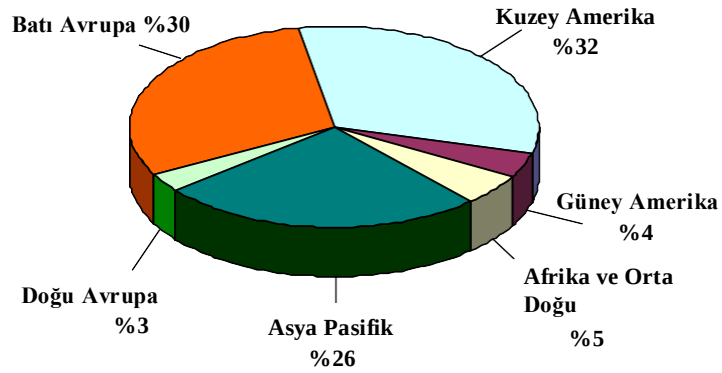
Geri kalan organik pigmentler ("Diğer"), tekstil baskısında ve temassız baskı işlemleri, ofis malzemeleri ve aksesuarları (örneğin renkli kalem, boya kalemleri, tebeşirler) ve ahşap, kozmetik ve kağıdın renklendirilmesi dâhil olmak üzere çeşitli daha küçük sektörlerde kullanılmaktadır.

1.3.1.3 Ekonomik boyut

Boya endüstrisinin ölçeği ve büyümesi, tekstil endüstrisinininkiyle bağlantılıdır. Dünyada tekstil üretimi istikrarlı bir şekilde artarak 1990 yılında 35 milyon tona ulaşmıştır. En önemli iki tekstil lifi pamuk ve polyesterdir. Sonuç olarak, boya üreticileri çalışmalarını bu iki lif için boya üretme üzerinde yoğunlaştırma eğilimindedir. 1990 yılında dünyada boya ve pigment üretimi tahmini olarak 1 milyon tondur. Özellikle mürekkep püskürtmeli baskı uygulamalarında boyaların yüksek teknoloji kullanımı hızla büyüme bir etki yaratmaya başlamıştır. Bu alandaki miktarlar geleneksel uygulamalardaki boya miktarlarına kıyasla küçük kalsa da, çok daha yüksek fiyatları nedeniyle değeri önemli olacaktır.



Şekil 1.6: Büyük üreticilerin dünya tekstil boyası pazarındaki payı [20, Bamfield, 2001]



Şekil 1.7: Ana coğrafi bölgelerin dünya organik pigment pazarındaki payı [20, Bamfield, 2001]

ABD’de ve diğer ülkelerdeki üretimin büyük bir bölümünün Batı Avrupalı yan kuruluşlara dayandığı dikkate alındığında, Batı Avrupa’nın dünya üretimindeki payı, 1900’lerin başında %95 iken yaklaşık %40’a düşmüştür. Bu düşüş, Hindistan, Tayvan ve Çin gibi daha düşük maliyetli ülkelere boyar maddelerinde üretim artışını beraberinde getirmiştir. Organik boyaların global üretiminin yılda 750000 ton olduğu tahmin edilmektedir [6, Ullmann, 2001].

Avrupa’nın önde gelen boya üreticileri, “temel” faaliyetlere odaklanmak için büyük yeniden yapılanma, birleşme ve satın alma süreçlerinden geçmektedir (Tablo 1.2).

Ülke	Mevcut Şirket	Asıl şirketler
Almanya	Dystar	Bayer, Hoechst, BASF, Zeneca'dan tekstil boyaları
İsviçre	Clariant	Sandoz, Hoechst Speciality Chemicals
	Ciba Speciality Chemicals	Ciba-Geigy
Birleşik Krallık	Avecia	ICI
	Yorkshire	Crompton & Knowles (ABD)

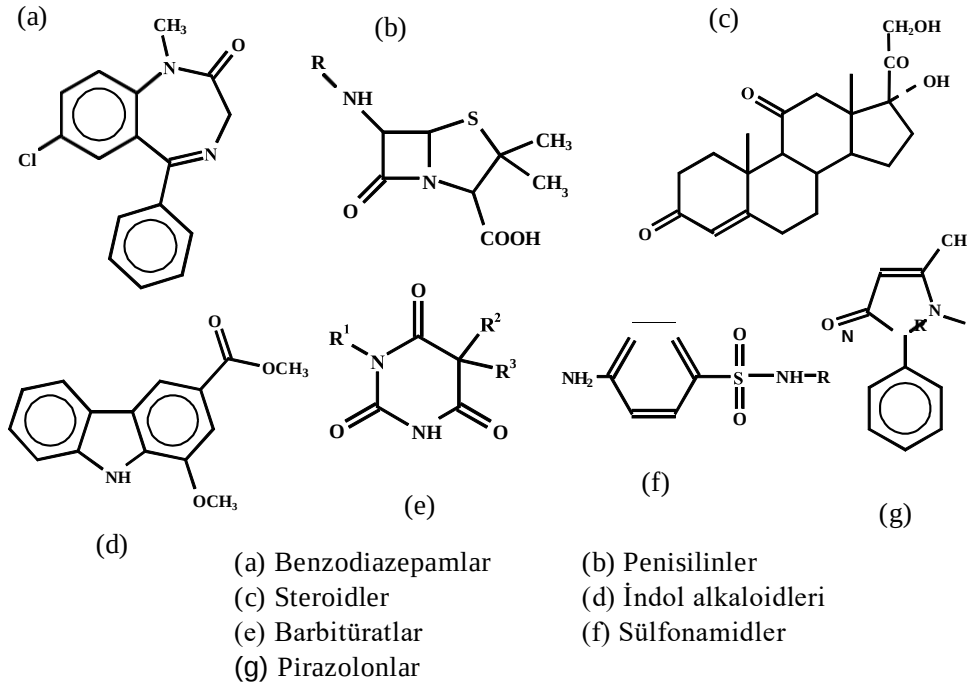
Tablo 1.2: Batı Avrupa'nın önde gelen boya üreticilerinin yeniden yapılandırılması [20, Bamfield, 2001]

1.3.2 Aktif farmasötik bileşenler (API'lar)

[2, Onken, 1996, 6, Ullmann, 2001, 21, EFPIA, 2003, 35, CEFIC, 2003]

1.3.2.1 Genel bakış

Aktif Farmasötik Bileşenler (API'lar), tıbbi ürünler üretmek için sentezlenmiş ve modifiye edilmiş organik moleküllere dayanmaktadır ve mevcut ilaçların en büyük bölümünü oluşturmaktadır. Biyoteknoloji bugün eczacılık endüstrisinin bir parçasıdır, ancak organik kimyaya dayalı ilaçlar hala en büyük Ar-Ge payına sahiptir ve her yıl piyasaya sürülen yeni ilaçların en büyük kısmını oluşturmaktadır. Şekil 1.8'de bazı örnekler verilmiştir, ancak gerçekte dünyadaki çeşitlilik muazzamdır.



Şekil 1.8: API örnekleri

1.3.2.2 Yasal gereklilikler ve proses değişiklikleri

Bir sahada API üretiminin mevcut İyi İmalat Uygulaması (cGMP) kurallarına uyulmasını veya Avrupa İlaç Değerlendirme Ajansı (EMA), Amerika Birleşik Devletleri Gıda ve İlaç İdaresi (FDA) veya diğer yetkili ilaç onay makamları tarafından onaylanmasını gerektirdiği durumlarda, proses değişiklikleri sadece gerekli değişiklik prosedürü yerine getirilerek gerçekleştirilebilir. Bu, mevcut proseslerin yeniden tasarlanması için ciddi bir engel teşkil etmektedir. API birkaç farklı pazarlama başvurusu sahibine temin edilecekse (API üretiminin toplam hacminin yaklaşık %75'i için geçerlidir) bu durum daha da geçerlidir.

1.3.2.3 Ekonomik boyut

Avrupa ekonomisi için önemli bir endüstriyel varlık olan eczacılık endüstrisi büyük oranda araştırmaya dayalıdır ve en iyi performans gösteren yüksek teknoloji sektörlerinden biridir. Avrupa, değer olarak dünyada eczacılık ürünlerinin %40'ından fazlasını üreterek bu alanda ABD (%30'un üzerinde) ve Japonya'nın (%20) önünde hala dünyanın lider bölgesi konumundadır.

	1985	1990	2000	2001
	milyon EUR			
Ar-Ge harcamaları	4300	7900	17000	18900
Üretici fiyatlarına göre eczacılık ürünlerinin piyasa değeri	27600	42100	87000	98700
Perakende fiyatlara göre eczacılık ürünlerinin piyasa değeri	43200	67900	131000	151600
	Çalışan sayısı			
İstihdam	437600	505000	540000	582300

Tablo 1.3: Avrupa eczacılık endüstrilerinin ekonomik verileri [21, EFPIA, 2003]

Avrupa eczacılık ürünleri üretiminde hala dünya lideri olmasına rağmen, ABD Ar-Ge yatırımları ve yeni eczacılık ürünlerinin piyasaya sürülmesi açısından inovasyonda (örneğin biyotıp patentleri) başı çekmektedir.

Diğer birçok sektör gibi eczacılık sektörü de değişim geçirmektedir. Sürekli olarak yeni teknolojilerin araştırmalara dâhil edilmesinin ve değişen pazar ve düzenleyici ortamlara uyum sağlanmasının yanı sıra, çeşitli eczacılık şirketlerinin birleşmeleri meydana gelmektedir.

Eczacılık endüstrisi oldukça parçalı bir yapıya sahiptir. En büyük şirketler, eczacılık ürünleri için dünya çapındaki pazar payının %5'inden daha azına sahiptir. Belki de bununla bağlantılı olarak birleşmeler ve satın almalar daha sık gerçekleşmektedir. Örnekler arasında iki İngiliz şirketi Glaxo ve Wellcome'un birleşmesi, Aventis'i oluşturmak üzere Hoechst, Marion Merrill Dow, Rousell ve Rorer'in yaşam bilimleri operasyonlarının bir dizi işlemle birleştirilmesi, Sanofi ile Synthelabo'nun birleşmesi, Novartis'i oluşturmak üzere İsviçreli şirketler Ciba Geigy ve Sandoz'un birleşmesi ve AstraZeneca'yı oluşturmak için Astra ve Zeneca'nın birleşmesi yer almaktadır.

1.3.3 Vitaminler

[2, Onken, 1996, 6, Ullmann, 2001]

Vitaminler, insan ve hayvan organizmasında sentezlenmeyen veya yetersiz miktarlarda oluşan gerekli organik bileşiklerdir. Pro-vitaminler vücutta vitamene dönüştürülebilir. Pro-vitaminlerin tipik bir örneği, organizmada iki A vitamini molekülüne ayrılan U-karotendir.

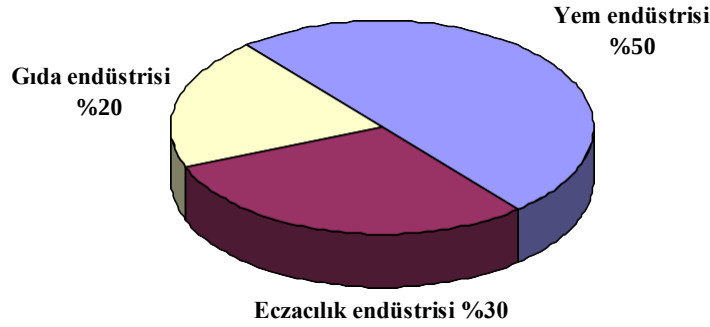
Vitaminler kimyasal olarak değil, aktivitelerine göre sınıflandırılır. Çözelti özellikleri sadece oluşum için değil, aynı zamanda vitaminlerin organizmadaki davranışı (emilim, taşınma, boşaltım yolları ve depolama) için de önemli olduğundan, yağda ve suda çözünen vitaminler arasındaki tarihsel ayırım bugüne kadar korunmuştur.

On dört bileşik veya bileşik grubu vitaminler olarak sınıflandırılmaktadır (Tablo 1.4).

Dökme ürün olarak vitaminlerin dünya çapındaki piyasa değerinin yılda 25600 milyon Euro (50000 milyon DEM) olduğu tahmin edilmektedir [6, Ullmann, 2001].

Bileşik/grup	Kimyasal ailesi	Tek madde	Yıllık ton cinsinden üretim
A vitamini	Retinoller	A ₁ vitamini	2700
		U-karoten	100
		Diğer karotenoidler	400
D vitamini	Kalsiferoller	D ₃ vitamini	25
E vitamini	Tokoferoller, tokotrienoller	V-tokoferol	7000
K vitamini	Filokinon		
B₁ vitamini	Tiamin		
B₂ vitamini	Riboflavin		2000
B₃ vitamini	Nikotinasit amid		12000
B₆ vitamini	Piridoksal grubu		
B₁₂ vitamini	Kobalaminler		12
C vitamini	L-askorbik asit		40000
Pantotenik asit			
Biyotin			
Folik asit			
Niasin			

Tablo 1.4: Vitamin olarak sınıflandırılan bileşikler ve gruplar



Şekil 1.9: Sektörlere göre vitamin kullanımı [6, Ullmann, 2001]

1.3.4 Biyositler ve bitki sağlığı ürünleri

1.3.4.1 Genel bakış

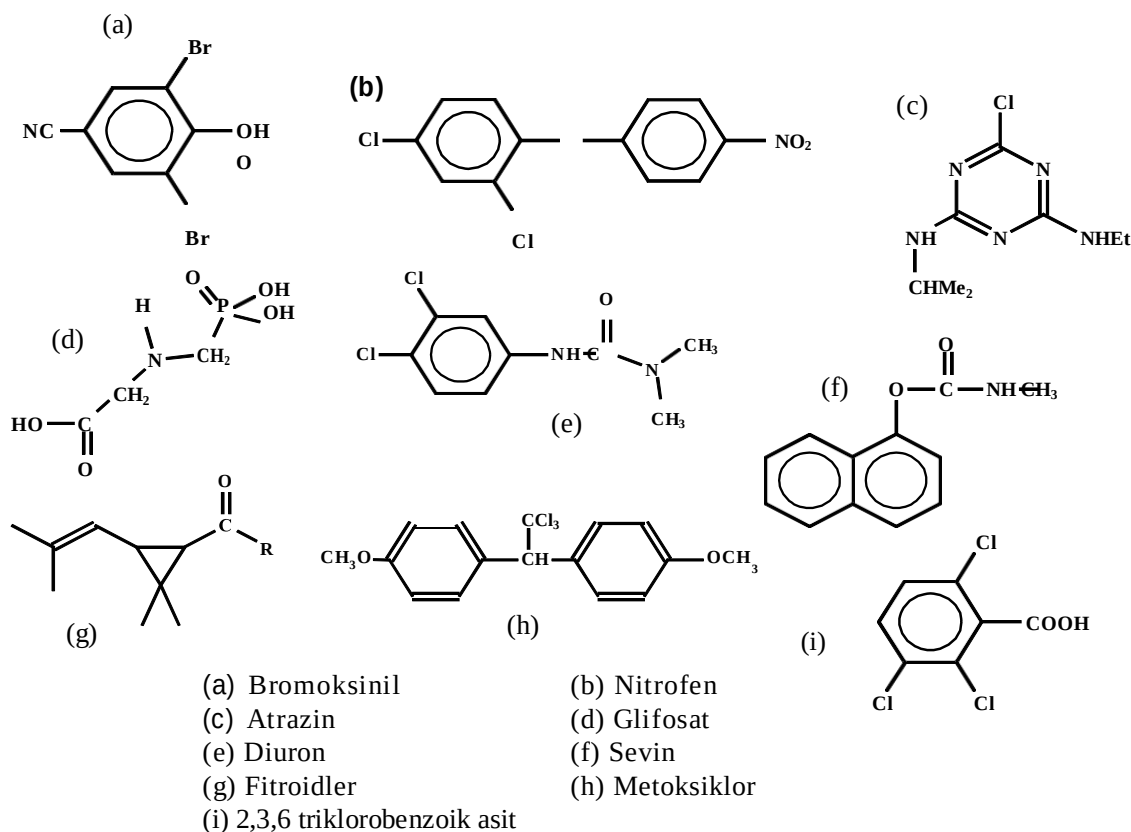
[2, Onken, 1996, 23, US EPA, 2003]

Biyositler ve bitki sağlığı ürünleri, herhangi bir tarım zararlısını önlemeye, yok etmeye, kovmaya veya etkisini hafifletmeye yönelik maddeler veya madde karışımlarıdır. Bu ürünler için daha yaygın olarak kullanılan bir terim, aşağıda ayrıntıları verilen herbisitleri ve diğer grupları içeren "pestisitlerdir".

Zararlılar, istenmedikleri yerde veya ekinlere, insanlara veya diğer hayvanlara zarar verdikleri yerde ortaya çıkan canlı organizmalardır. Tablo 1.5'te, kontrol altına aldıkları zararlı türüne göre biyosit türlerine ve bitki sağlığı ürünlerine genel bir bakış sunulmaktadır ve Şekil 1.10'da, kimyasal sentezle elde edilen bazı biyositler ve bitki sağlığı ürünlerinin örnekleri verilmiştir.

Pestisit grubu	Zararlı grubu	[23, US EPA, 2003]
İnsektisitler	Zararlı böcekler	
Herbisitler	Yabani otlar	
Fungisitler	Mantarlar	
Akarisitler	Akarlar	
Nematositler	Bitki paraziti nematodlar	
Molluskisitler	Gastropodlar (salyangozlar)	
Rodentisitler	Kemirgenler (örneğin fareler)	
Mikro-biyositler	Bakteriler, virüsler	

Tablo 1.5: Kontrol altına alınan haşere türüne göre pestisit grupları



Şekil 1.10: Biyosit ve bitki sağlığı ürünlerinin örnekleri

1.3.4.2 Mahsul koruma maddelerinin imalatında proses değişiklikleri

[56, Jungblut, 2004]

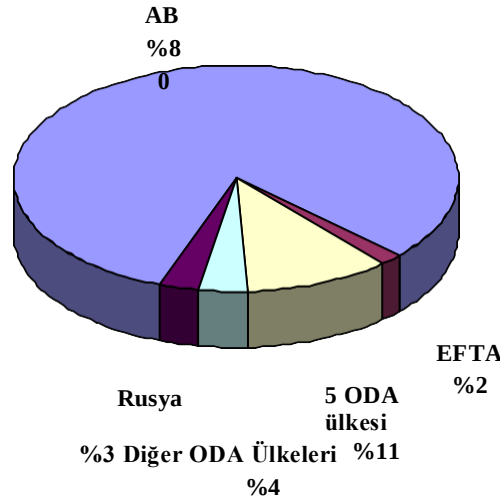
Ülke gereksinimlerine bağlı olarak, genellikle imalat rotası, başlangıç malzemelerinin tanımı ve bir spesifikasyon açıklanmalıdır. Teknik özelliklerde değişikliklere yol açabilecek bir değişiklik, bazı ek çalışmaları gerektirebilir. Örneğin, bir aktif bileşenin saflığındaki değişiklikler, toksikolojik veya ekotoksikolojik profilini veya bir bitki koruma ürünü olarak formüle edilebilirliğini değiştirebilir. Mahsul koruma maddelerinin imalat süreci, bir "5 parti analizi" sunulması yoluyla onaylandıktan sonra proseste yapılacak herhangi bir değişiklik için özel düzenlemelere tabidir. Önerilen değişikliğin aktif bileşenin minimum saflığını veya diğer herhangi bir safsızlığın maksimum seviyelerini etkilemediği veya herhangi bir yeni safsızlığın varlığına yol açmadığı gösterilmelidir.

1.3.4.3 Mahsul korumanın ekonomik boyutu

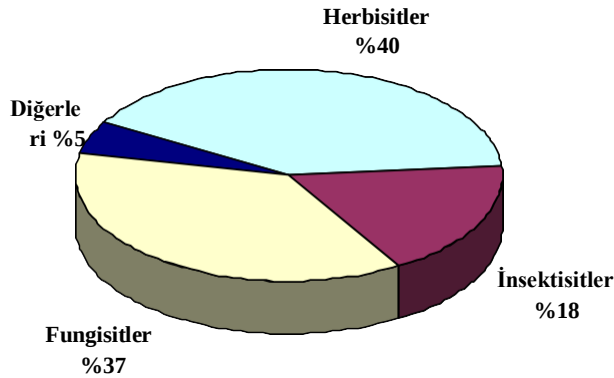
[22, ECPA, 2002, 32, CEFIC, 2003], [56, Jungblut, 2004]

Mahsul koruma için tüm biyositler ve bitki sağlığı ürünleri kullanılmaz, ancak konuya ilişkin olarak aşağıdaki bilgiler sunulmuştur.

Son on yılda, Avrupa mahsul koruma pazarı, oldukça değişken ekonomik ve siyasi koşullardan etkilenmiştir. Tarım sektörünün maruz kaldığı baskıya rağmen, AB'deki mahsul koruma ürünleri pazarı, Kuzey Amerika'dan sonra dünyanın en büyük ikinci pazarı olmaya devam ediyor. Şekil 1.12 ve Şekil 1.13'te, Avrupa pazarının bileşimi ve gelişimine genel bir bakış sunulmaktadır.

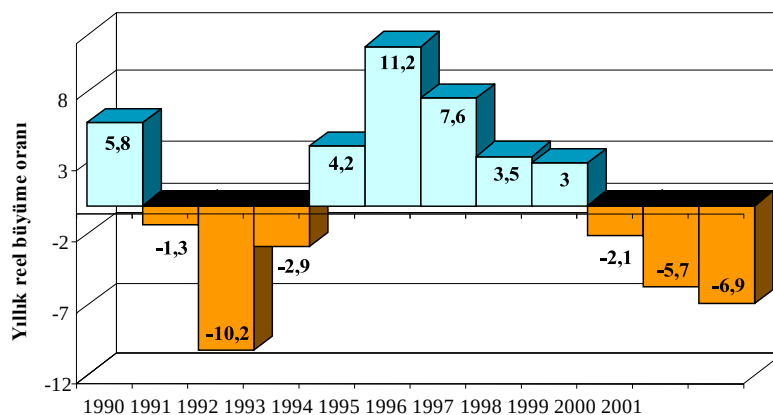


Şekil 1.11: 2001 yılında Avrupa mahsul koruma pazarı verileri



Şekil 1.12: Ürün sektörüne göre Batı Avrupa pazarı (AB ve EFTA), 2001

Son on yılda, küresel pazarın nispeten zayıf performansı (bkz. Şekil 1.13), çeşitli şirketlerin birleşmesine ve bazı şirketlerin pazardan çıkmasına yol açtı. Avrupa açısından bakıldığında, en önemli hamleler, Syngenta'yı oluşturmak üzere Zeneca ve Novartis'in birleşmesi, Cyanamid'in BASF tarafından satın alınması ve Aventis'in Bayer tarafından satın alınması (böylece Rhone-Poulenc, Hoechst, Schering, Boots ve Fisons'un faaliyetleri tek bir şirketin çatısı altında birleştirildi) oldu. Şu anda üçü (Syngenta, BASF ve Bayer) Avrupa merkezli olmak üzere altı şirket küresel pazara hakim durumdadır. Diğer üç ABD şirketinin (Monsanto, Dow ve Dupont) hepsinin AB'de önemli yan kuruluşları bulunmaktadır.

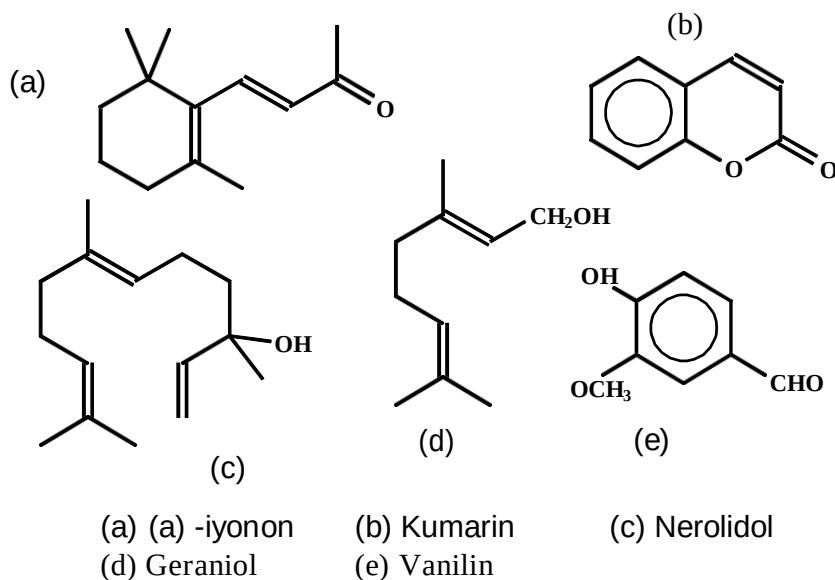


Şekil 1.13: Batı Avrupa mahsul koruma pazarında gerçek büyüme, 1990 – 2001

1.3.5 Kokular ve aromalar

[6, Ullmann, 2001]

Koku ve aroma maddeleri, karakteristik ve genellikle hoş kokulara sahip, nispeten güçlü kokulu organik bileşiklerdir. Parfüm ve parfümlü ürünlerin yanı sıra yiyecek ve içeceklere tat vermek için kullanılırlar. Belirli bir ürüne koku mu yoksa aroma maddesi mi dendiği, ürünün kullanımına bağlıdır. Doğal ürünler, fiziksel prosedürlerle doğrudan bitkisel veya hayvansal kaynaklardan elde edilir. Doğala özdeş bileşikler sentetik olarak üretilir, ancak kimyasal olarak doğal muadilleriyle özdeştir. Yapay aroma maddeleri, insan tüketimine yönelik bitkisel veya hayvansal ürünlerde varlığı henüz belirlenmemiş bileşiklerdir. Doğala özdeş aroma maddeleri, çok az istisna dışında, doğal ürünlere ek olarak aromalarda kullanılan tek sentetik bileşiklerdir. Şekil 1.14’te bazı örnekler verilmiştir.

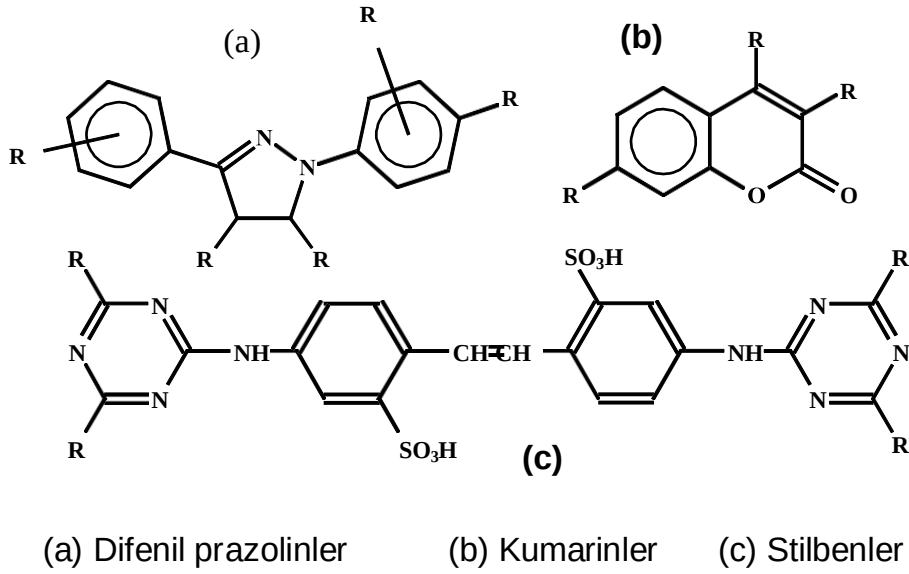


Şekil 1.14: Bazı koku ve aroma verici maddelere örnekler

1.3.6 Optik parlaticılar

[2, Onken, 1996, 6, Ullmann, 2001]

Optik parlaticılar veya daha doğrusu floresan beyazlatma maddeleri, çözelti halinde veya bir alt tabakaya uygulandığında, ultraviyole ışığı (gün ışığından yaklaşık 300-430 nm’de) soğuran ve soğrulan enerjinin büyük kısmını yaklaşık 400 ve 500 nm’de mavi floresan ışığı olarak geri yayan renksiz veya az renkli organik bileşiklerdir. Gün ışığında, optik parlaticılar tekstil, kâğıt veya plastik gibi beyaz endüstriyel alt tabakalarda bulunan estetik açıdan istenmeyen sarımsı tabakayı telafi edebilir. Şekil 1.15’te bazı örnekler verilmiştir.



Şekil 1.15: Bazı optik parlaticı örnekleri

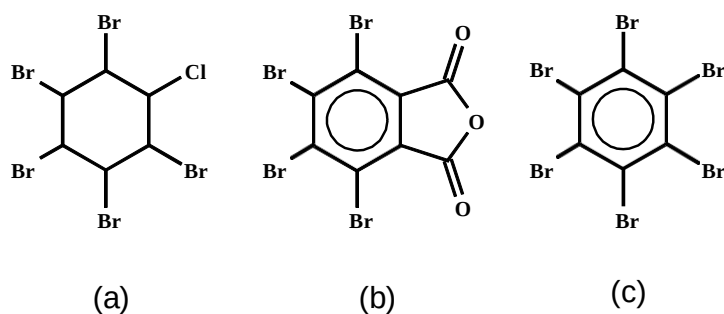
1.3.7 Alev geciktiriciler

[6, Ullmann, 2001, 24, EFRA, 2003]

Alev geciktirici malzemeler, alev geciktirici olmayan malzemelere göre tutuşmaya karşı daha dirençli olacak veya başka bir kaynak tarafından başlatılan büyük bir yangında daha yavaş alev yayılma oranlarına sahip olacak şekilde modifiye edilir veya işlenir, ancak, alev geciktirici ürün yine de eninde sonunda yanacaktır.

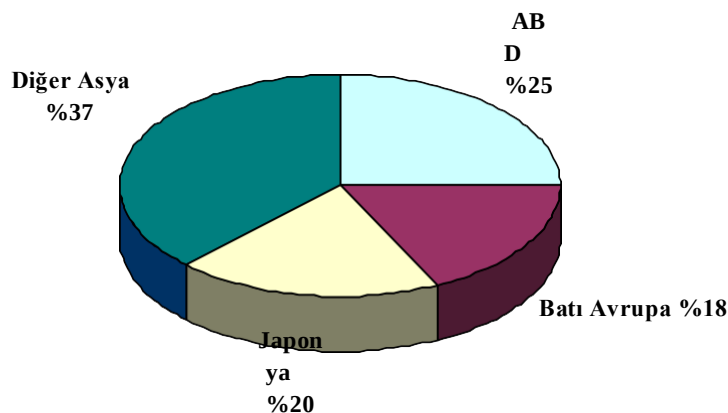
Organik alev geciktiriciler genellikle bromlu bileşiklerdir. HBr, buhar fazındayken serbest radikalleri etkisiz hale getirmede çok etkilidir. Daha az ısı üretildiği için yeni radikallerin oluşumu da azalır ve tüm yanma süreci yavaşlar.

Klorlu bileşikler de aynı şekilde işlev görür. Uygulamada, genellikle brom içeren bileşiğe göre iki kat daha fazla klor içeren bileşik gerekir. Fark, iki halojen için atomik kütle oranına yakındır (yani 79,90: 35,45 = 2,25). Şekil 1.16'da bazı örnekler verilmiştir.

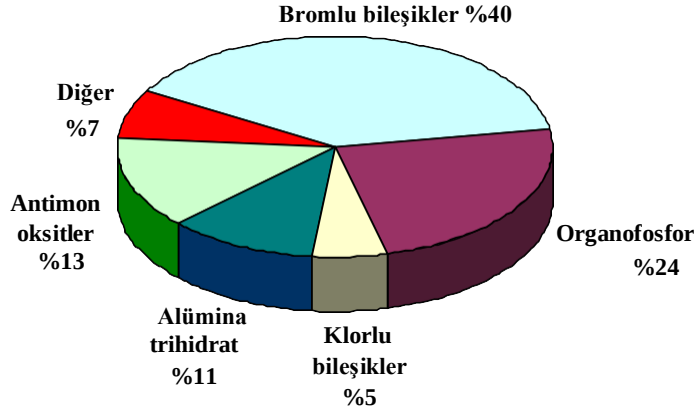


Şekil 1.16: Bazı alev geciktirici örnekleri

2001 yılında, bromlu alev geciktirici bileşiklerin piyasa değeri, 864 milyon EUR (774 milyon USD) iken dünya genelinde toplam tüketim 774000 ton olarak gerçekleşmiştir. Şekil 1.17 ve Şekil 1.18'de sırasıyla dünyadaki pazar payları ve pazar bileşimi gösterilmektedir.



Şekil 1.17: Bölgelere göre bromlu alev geciktirici bileşikler için dünya pazarı

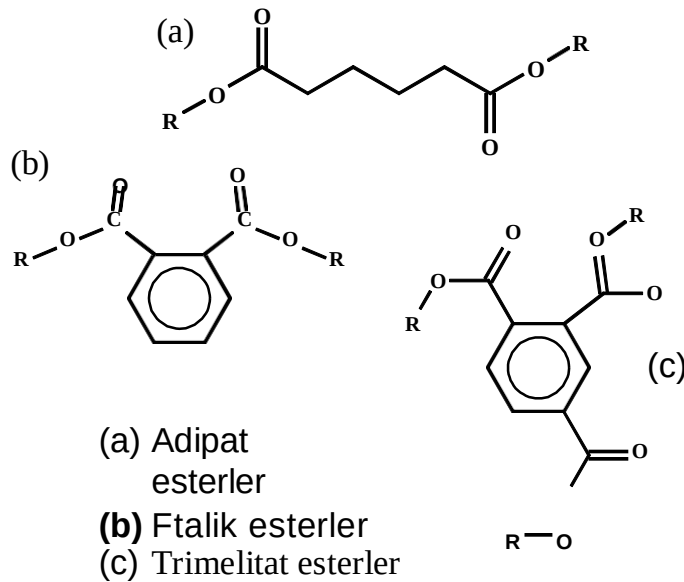


Şekil 1.18: Alev geciktirici malzemelere göre pazar bileşimi

1.3.8 Plastikleştiriciler

[6, Ullmann, 2001]

Bir plastikleştirici, bir malzemenin esnekliğini, işlenebilirliğini veya genişleyebilirliğini artırmak için malzemeye eklenen bir maddedir. Bir plastikleştirici, eriyik viskozitesini azaltabilir, ikinci dereceden geçişin sıcaklığını düşürebilir veya ürünün esneklik katsayısını düşürebilir. Plastikleştiriciler, inert, düşük buhar basıncı, ağırlıklı olarak ester olan organik maddelerdir ve şişme, çözünme veya başka herhangi bir yolla homojen bir fiziksel birim oluşturmak için yüksek polimerlerle fiziksel olarak reaksiyona girerler. Şu anda, en az 100'ü ticari öneme sahip olan yaklaşık 300 plastikleştirici üretilmektedir. Şekil 1.19'da, en yaygın olarak kullanılan plastikleştiricilerden bazıları gösterilmektedir.



Şekil 1.19: Bazı plastikleştirici örnekleri

1996 yılında, Batı Avrupa'da plastikleştirici üretimi yılda 1253×103 ton ve Amerika Birleşik Devletleri'nde yılda 636×103 ton olarak gerçekleşti [99, D2 açıklamaları, 2005]. Plastikleştirici türleri açısından bu miktarların çoğunluğu (>%85) standart ftalatdır (ftalik anhidritin C8 – C10 alkollerle esterleri). Bunun nedenleri, fiyatının nispeten düşük olması ve ham maddelerin kolayca temin edilebilmesidir. Pazarın geri kalanı diğer alkollerin ftalat esterleri, özel ftalatlar, adipatlar, trimellitatlar ve diğer esterlere aittir.

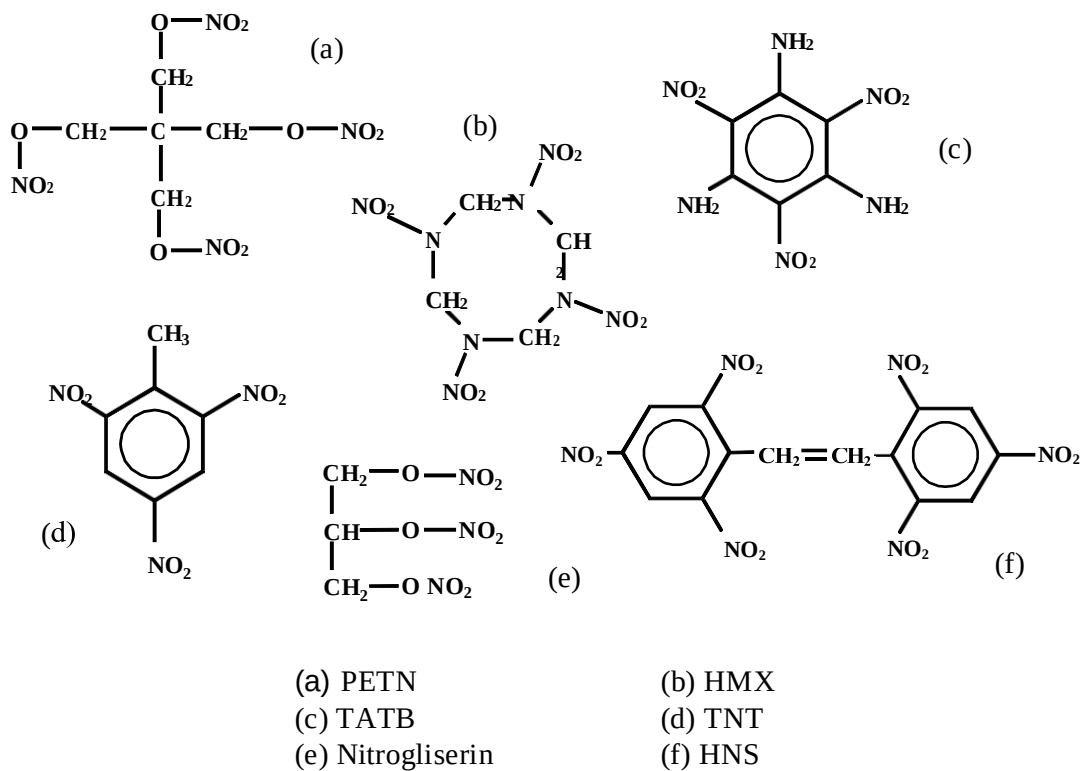
1.3.9 Patlayıcılar

[46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]

Organik kimyasal patlayıcılar “ikincil patlayıcılar” [6, Ullmann, 2001] olarak sınıflandırılır ve dinamit ve dumansız tozlar gibi enerjik ürünlerde yaygın olarak kullanılan aktif bileşenlerdir. Şekil 1.20’de bazı örnekler verilmiştir.

Fiziksel patlayıcılar (genellikle yalnızca "patlayıcı maddeler" olarak kabul edilir) patlayıcı olmayan malzemelerin (veya patlayıcı olması amaçlanmayan malzemelerin) karıştırılmasıyla üretilir (örneğin dizel yağı, amonyum nitrat ve sodyum perklorat).

Patlayıcılar tehlikeli maddelerdir (1 ADR sınıfı) ve dolayısıyla, güvenlik endişeleri nedeniyle Üye Devletler, bunların nakliyesini, depolanmasını ve imalatını kapsayan özel düzenlemeler oluşturmuştur. Üretim prosesleri ve işlemlerindeki neredeyse her değişiklik, ulusal güvenlik yetkililerinden izin alınmasını gerektirir.



Şekil 1.20: Bazı organik patlayıcı örnekleri

İkincil patlayıcılar endüstriyel ve askeri amaçlarla kullanılmaktadır. Üretim birçok ülkede özel şirketler tarafından gerçekleştirilmektedir (örneğin Birleşik Krallık, Almanya, Norveç, İsveç, İsviçre, Portekiz). İspanya’da üretim, 2004 yılına kadar ulusal bir şirket ile özel şirketler arasında ortaklaşa gerçekleştiriliyordu. Günümüzde bunların üretimi tamamen özel sektördeki İspanyol şirketleri tarafından gerçekleştirilmektedir. Fransa’da askeri amaçlı ikincil patlayıcılar ulusal bir şirket tarafından üretilmektedir.

Üretim rakamları ve fiyatları genellikle mevcut değildir, ancak örnek olarak, İspanya ve Portekiz’de sivil amaçlı patlayıcıların (karışımlar veya patlayıcı maddeler dâhil olmak üzere hem inorganik hem de organik) yıllık üretimi yaklaşık 95000 tondur. Bunların sadece yaklaşık 9000 tonu kimyasal yöntemlerle üretilen organik patlayıcılardır.

2 UYGULANAN PROSES VE TEKNİKLER

Bu bölümde, genellikle örnekler verilerek, OFC sektöründe uygulanan çeşitli proses ve teknikler açıklanmaktadır. Proses ve tekniklerin seçimi, verilen bilgilere dayanmaktadır ve verilen bilgilerin çevresel sorunların tartışılmasına olanak sağladığı örneklerle sınırlıdır.

2.1 Başlangıç: Birim prosesleri ve işlemleri

[16, Winnacker ve Kuechler, 1982], [55, CEFIC, 2003]

İnce organik ara ürünlerin ve ürünlerin kimyası çok geniş çeşitlilik gösterir. Bu, ilk bakışta, çevresel sorunlarla ilgili olarak hiçbir OFC tesisinin bir diğeriyle karşılaştırılabilir görünmemesi sorununa yol açar. Ancak gerçekte kullanılan proses ve işlemlerin sayısı oldukça azdır ve sadece sınırlı sayıda çevresel sorunun tartışılması gerekmektedir.

Boyalar, eczacılık ürünleri veya biyositler gibi ürünlerin imalatında kullanılan birincil kimyasallara ara ürünler denir ve bunlar, çeşitli kimyasal prosedürlerle (birim prosesleri) temel organik (genellikle aromatik) ham maddelerden endüstriyel ölçekte hazırlanırlar. Uygulanan fiziksel prosedürlerin seçimi de benzer şekilde sınırlıdır (birim işlemleri). Ana birim prosesleri ve işlemleri Tablo 2.1'de listelenmiştir, ancak bu liste tüm proses ve işlemleri kapsamamaktadır. Çoğu zaman, temel organik ham maddeden hedef ürüne ulaşmak için izlenen yol, birkaç birim prosesinden geçer (bkz. Şekil 2.1) ve muhtemelen birkaç birim işlemi içerir.

Birim prosesleri	Birim işlemleri
Asilasyon	Reaktan ve çözücülerin yüklenmesi
Ekleme	İnertleştirme
Alkilasyon	Reaksiyon
Karboksilasyon	Boşaltma
Karboksimetilasyon	Kristalleştirme
Yoğunlaştırma	Filtreleme
Diazo grubunun diazotizasyonu ve modifikasyonu	Ürün yıkama
Esterleştirme	Kurutma
Halojenasyon	Özütleme
Nitrasyon	Elektro-diyaliz
Oksidasyon	Soğurma
Yeniden düzenlemeler	Faz ayrımı
İndirgeme	Adsorpsiyon
İkame	Damıtma
Sülfitasyon	Öğütme
Sülfonasyon	Alet temizleme

Tablo 2.1: Endüstriyel ince organik kimyasal sektöründe kullanılan ana birim prosesleri ve birim işlemleri

2.1.1 Ara ürünler

[6, Ullmann, 2001, 16, Winnacker ve Kuechler, 1982, 19, Booth, 1988]

Fiilen kullanılabilir olan ve kullanılabilecek ara maddelerin sayısı çok fazladır ve bunların üretim teknolojisi endüstriyel organik kimyanın önemli bir parçasıdır.

Başlangıç ham maddeleri, benzen, toluen, naftalen, antrasen, piren, fenol, piridin ve karbazol gibi aromatik hidrokarbonların yanı sıra alkoller, karbonik asitler, heterosiklik bileşikler gibi çeşitli alifatik bileşiklerdir.

Aromatik hidrokarbonlar dört elektrofilik ikame reaksiyonundan (Friedel-Crafts reaksiyonu, halojenasyon, nitrasyon ve sülfonasyon) ve ayrıca oksidasyon ve indirgeme proseslerinde geçer. Reaksiyonlar, ikame edilmiş hidrokarbonların (birincil ara ürünler) oluşuma yol açar.

Birincil ara ürünler için çoğu üretim prosesi, büyük üretim miktarı nedeniyle kesintisiz olarak ve özel ekipmanlarla yürütülür. Müteakip modifikasyon adımları genellikle gruplar halinde gerçekleştirilir. Şekil 2.2'de bazı örnekler verilmiştir. "Tek kap" sentezi, ara ürünlerin saflaştırılması işlemi olmadan birkaç reaksiyon adımının gerçekleştirildiği bir sentezdir.

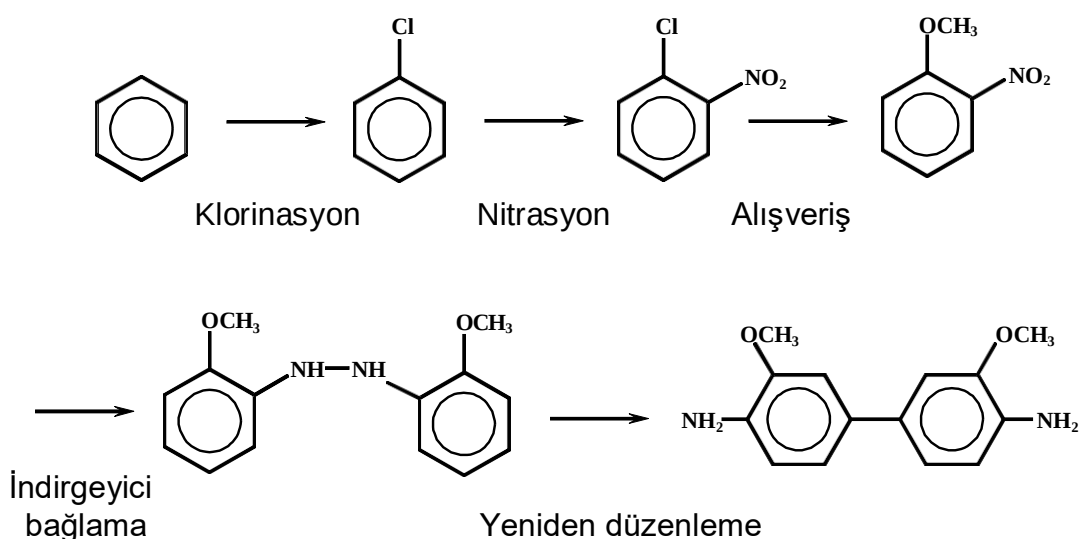
	Bileşik	Birim prosesi	İşletme modu	Kullanım
Birincil ara ürün	Nitrobenzen	Nitrasyon	Kesintisiz	
	Klorobenzen	Klorinasyon	Kesintisiz	
	p-toluen sülfonik asit	Sülfonasyon	Kesintisiz	
	o-nitroanilin	Alışveriş	Kesintisiz	
Ara ürünler	4-chloro-3-nitrobenzene sülfonik asit	Sülfonasyon	Kesikli	Boyalar
	2,3,4-trikloro-6-nitrofenol	Alışveriş	Kesikli, yarı kesikli	Pestisitler
	Bromamin asit	Sülfonasyon Aminasyon Sülfonasyon Brominasyon	Kesikli, "tek kap"	Boyalar
	Pirazolon	Diazotizasyon Yoğunlaştırma	Kesikli, "tek kap"	Eczacılık ürünleri Boyalar

Tablo 2.2: Birincil ara ürünler ve diğer ara ürünlerin örnekleri

2.1.2 İzomerler ve yan ürünler

İkame edicilerin kademeli olarak eklenmesi ve sonraki modifikasyonları (bkz. Şekil 2.1), kaçınılmaz şiddetli reaksiyon koşulları (örneğin, halojenlerin reaktivitesi, konsantre sülfürik/nitrik asitlerin oksidatif etkileri, deaktive edilmiş aromatikler için daha yüksek reaksiyon sıcaklıkları) ile birlikte, daha fazla sayıda yan reaksiyon ve istenmeyen yan ürünlere yol açabilir; örneğin:

- konum izomerleri
- daha yüksek ve daha düşük ikame edilmiş bileşikler
- ikame edicilerin modifikasyonu
- oksidasyon ürünleri
- saflaştırma yapılmadığı takdirde yan ürünlerden elde edilen yan ürünler ("tek kap sentezi").



Şekil 2.1: Birkaç birim prosesi kullanılan bir sentezin açıklayıcı örneği

Genellikle izomerlerin veya yan ürünlerin geri kazanılması ve yeniden kullanılması (örneğin diğer tesislerde veya sektörlerde başlangıç materyali olarak) teknik olarak mümkündür. Ancak çoğu durumda ekonomik, ekolojik veya yasal gereklilikler nedeniyle geri kazanım zor görünmektedir. Geri kazanım mümkün değilse, istenmeyen izomerler/yan ürünler üründen ayrılmalı ve atık veya atık su akışlarına yönlendirilmelidir.

Tablo 2.3'te verilen toluenin nitrasyonu, açıklayıcı bir örnek olarak kullanılabilir. Bu durumda izomerler ayrılır ve damıtma ile saflaştırılır.

Başlangıç materyali	Proses	İzomerler	Yan ürünler
Toluen	HNO ₃ ile nitrasyon	o-Nitrotoluen (%59,5) m-Nitrotoluen (%4) p-Nitrotoluen (%36)	Nitrofenoller Nitrokrezoller Nitrohidroksi benzoik asitler Fenilnitrometan Tetranitrometan

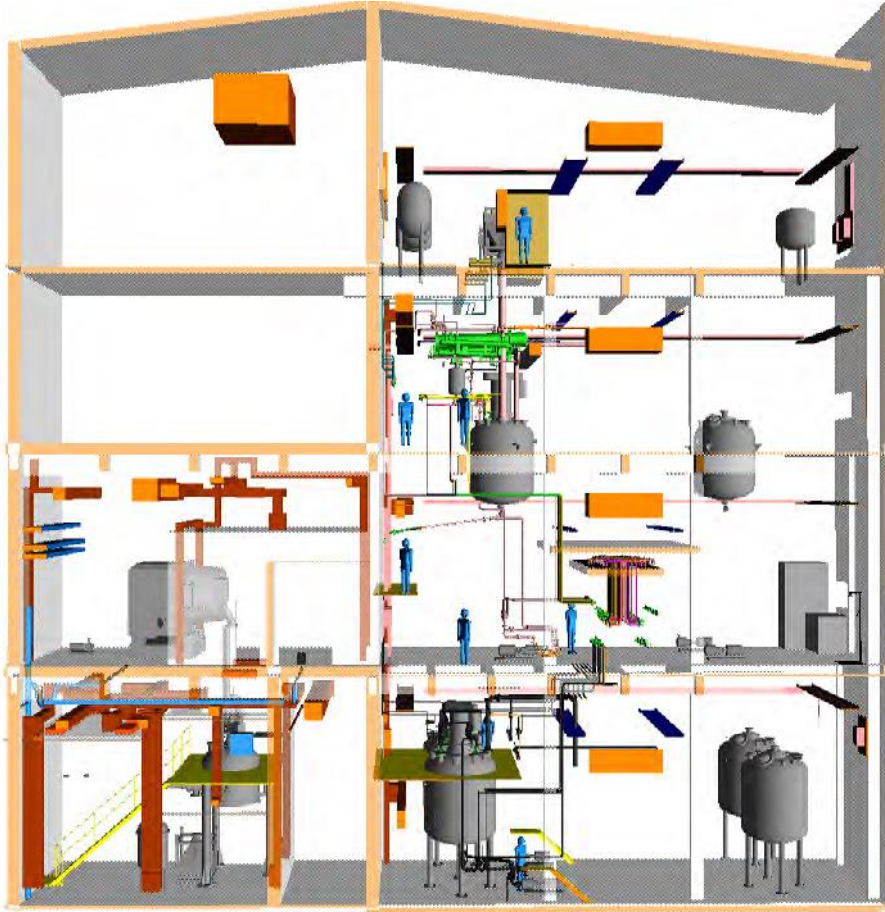
Tablo 2.3: İzomerlerin ve yan ürünlerin oluşumuna ilişkin bir örnek

2.2 Çok amaçlı tesisler

Çok amaçlı tesisler, işletmecinin pazar gereksinimlerine göre belirli bir esneklikle farklı ürünler üretmesine olanak tanır. Şekil 2.2’de, verimli malzeme nakli için yer çekimi akışının kullanıldığı tipik bir tesisteki düzenleme hakkında bir fikir vermektedir. Çok amaçlı tesisteki ana bileşenler şunlardır:

- ham madde depoları (depo, tank çiftliği)
- reaktörler ve kaplar
- nihai ürün ve ara ürün depoları
- şebeke birimleri (örneğin soğutma, vakum, buhar, temizleme)
- proses kontrol sistemleri
- besleme tankları (genellikle üst katlar)
- arıtma ve ayırma ekipmanları
- geri kazanım ve azaltma tesisleri
- fazla sıvı boşaltma sistemleri ve yakalama tankları.

Ürün saflaştırma için reaktörlerin ve tesislerin kesikli, yarı kesikli veya kesintisiz olarak çalıştırıldığı üretim çalışmaları, kapatma, temizleme ve başlatma işlemleriyle dönüşümlü olarak gerçekleştirilir.



Şekil 2.2: Çok amaçlı bir tesisin tipik yerleşimi

Şekil 2.3'te verilen örnek program, 22 farklı ürün/ara ürün (farklı renklerle gösterilen) içeren çok amaçlı bir tesisteki bir üretim binasında 17 kabın kullanımını göstermektedir. Bu resim, muhtemelen değişen piyasa durumları nedeniyle yıl içinde büyük ölçüde değişiklik gösterebilir. Kapasite kullanımı %60 ile %95 arasında değişmektedir. Daha düşük değerler ekonomik açıdan kritik olacaktır. Daha yüksek değerler, operasyonel bir bakış açısından gerçek bir zorluğu temsil eder.

Kap	Eylül 2003																													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
1																														
2																														
3																														
4																														
5																														
6																														
7																														
8																														
9																														
10																														
11	Hizmet dışı																													
12																														
13																														
14																														
15																														
16																														
17																														

Şekil 2.3: Bir üretim binasında kapların kullanımına örnek

2.3 Ekipman ve birim işlemleri

2.3.1 Reaktörler

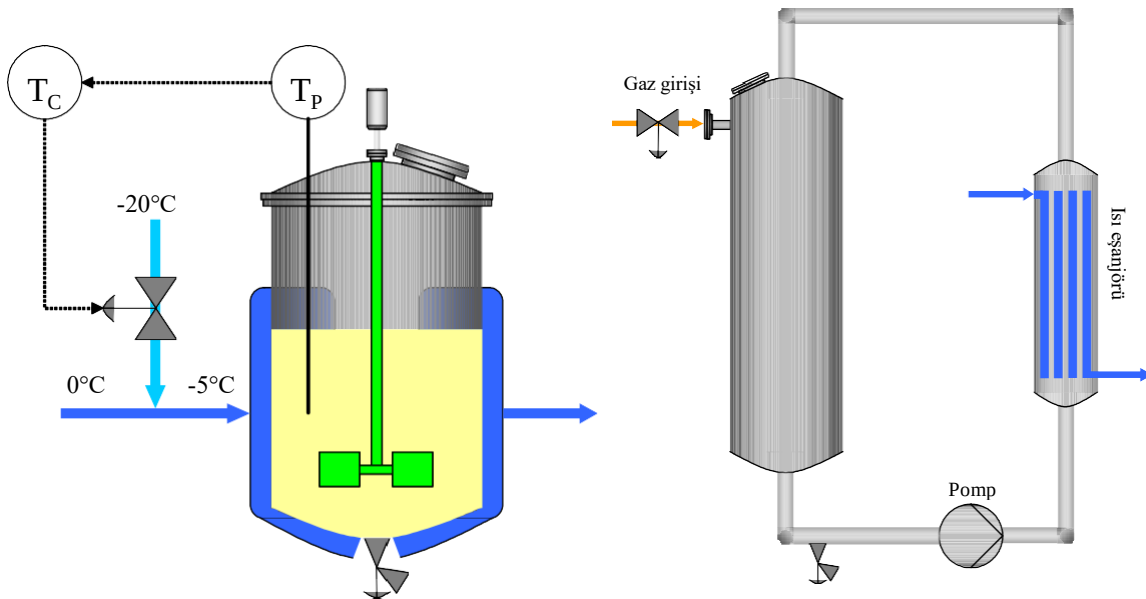
[6, Ullmann, 2001]

Çok amaçlı tesislerdeki ana ekipman, kullanılan malzemelerin (örneğin kuru tozlar, ıslak katılar, macunlar, sıvılar, emülsiyonlar, gazlar) çeşitli fiziksel durumlarından kaynaklanan esneklik gereksinimlerini karşılayan karıştırmalı tank reaktörüdür.

Kapların çeşitli proses koşullarına (örneğin sıcaklık, basınç, korozyon) dayanması gerekir ve bu nedenle genellikle paslanmaz çelik, kauçuk veya cam kaplı çelik, emaye kaplı veya diğer özel malzemelerden yapılır. Çalkalayıcı bölmelerin ve soğutma sistemlerinin mekanik tasarımı, kauçuk veya cam kaplamanın takılması ve bakımına ilişkin gereklilikler ile sınırlıdır.

Diğer özellikler:

- hem kesikli hem de kesintisiz mod için ve kademeli olarak kullanılırlar
- 60 m³'e kadar boyutlara sahiplerdir (fermantasyon reaktörleri yaklaşık 1000 m³'e kadar olabilir)
- dipleri genellikle bombelidir (reaksiyonlar basınç altında gerçekleştirilebilir)
- istenen karıştırma derecesini, ısı alışverişi performansını vb. sağlamak için bir veya daha fazla karıştırıcı ile donatılmışlardır
- ısı transferi sağlamak için kabın etrafında genellikle ceketler veya yarım boru demetleri yer alır
- içeriğin karıştırıcı ile toplu rotasyonunu ("girdap") önlemek için duvar bölmeleriyle donatılırlar.



Şekil 2.4: Karıştırmalı reaktör tankı (geleneksel sıcaklık kontrolü (sol) ve döngü reaktörü (sağ))

Diğer kullanılan reaktör türleri, örneğin:

- döngü reaktörleri (kapalı döngü veya sürekli döngü)
- kabarcık kolonları (kapalı döngü veya sürekli döngü)
- borulu reaktörler
- boru biçimli reaktörler.

2.3.1.1 Reaktörlere sıvı ilavesi

[18, CEFIC, 2003]

Reaksiyon kaplarına çeşitli nedenlerle sıvılar eklenir; örneğin:

- kesikli reaksiyon reçetesinin bir parçası olarak ham madde yükleme
- yarı kesikli bir reaksiyon için ham madde yükleme (yani, yükleme yapılırken reaksiyon gerçekleşir)
- reaktan konsantrasyonlarının ayarlanması
- reaksiyon sıcaklığını kontrol etmek için geri akış
- bir reaksiyonu durdurmak için söndürme
- temizlik.

Bu işlemin tasarlanması veya gözden geçirilmesinde, malzeme özellikleri, çalışma modu, reaktör sıcaklığı ve basıncı, reaktör içeriği ve ilgili yönetim/prosedürler ve eğitim gibi birçok faktör dikkate alınır.

Yaygın olarak kullanılan yükleme yöntemleri şunları içerir:

- depolama tanklarından, proses kaplarından, kara yolu araçlarından, IBC'lerden, varillerden pompalama
- yer çekimi akışı
- basınçlı gaz transferi (basınçlı hava, azot vb.)
- vakum transferi
- manuel yükleme [99, D2 açıklamaları, 2005].

Pig sistemleri ile malzeme transferi hakkında bilgi için Bölüm 4.2.8'e bakınız.

Kaplar, yapım tasarımı, emniyet tahliye sistemleri ve/veya uygun kontrol sistemleri ile aşırı/düşük basınçtan korunmalıdır.

Çevresel sorun, doldurma sırasında gaz/buharların reaktörden havalandırma sistemine kaymasıdır (gaz dengeleme mümkün değilse). Havalandırma sistemi, arıtma gerekiyorsa bir geri kazanım/azaltma sistemi aracılığıyla veya doğrudan havaya deşarj yapar.

2.3.2 Ürün saflaştırma ekipmanları ve işlemleri

[18, CEFIC, 2003, 46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]

2.3.2.1 Kurutma

Birçok farklı kurutucu tipi mevcuttur ve kullanılmaktadır. Bunlar arasında akışkan yataklı kurutucular, vakumlu kurutucular, spreyli kurutucular, bantlı/kayıslı kurutucular bulunur.

Başlıca **çevresel sorunlar** şunlardır:

- gazların ve çözücü buharının uzaklaştırılması ve
- daha ince katı malzemeler.

Dolayısıyla, kurutucular genellikle bir toz toplama sistemine (siklonlar, filtreler, yıkayıcılar) ve/veya VOC geri kazanım/azaltma sistemlerine (yıkayıcılar, adsorpsiyon, yoğunlaştırıcılar) bağlanır.

2.3.2.2 Sıvı-katı ayırma

Sıvı-katı ayırma örneğin çökelmiş bir ürünün, katalizörün, katı safsızlıkların ayrılması için kullanılır. Mevcut ve kullanılan ekipman yelpazesi geniştir ve dekantörler, dekantör santrifüjler, elekler, kum filtreleri, döner tambur filtreler, bant filtreler, plaka filtreler, Nutsche filtreleri, membran sistemleri ve santrifüjleri içerir.

Çevresel sorunlar sıvının özellikleriyle ilişkilidir. Ana hususlar şunlardır:

- havalandırmalardan çıkan VOC'ler
- organik veya sulu ana sıvılar veya yıkama suları.

Bunlar genellikle geri kazanım veya azaltma teknikleri uygulanarak arıtılır.

2.3.2.3 Damıtma

Uçucu bileşenleri daha az uçucu bileşenlerden ayırmak veya saflaştırmak için damıtma yapılır. Bir damıtma ünitesi her zaman, beslemeyi, kolonu veya buhar hattını (belirli sonuçlara ulaşmak için birçok dolgulama alternatifi ile) ısıtmak için kullanılan bir araçtan ve buharları yoğunlaştırmak için bir ısı eşanjöründen oluşur.

Başlıca çevresel sorunlar şunlardır:

- enerji verimliliği (verimli tasarım, yalıtım, ısıtma, soğutma)
- atmosferik damıtma yapılması durumunda yoğunlaştırıcı havalandırmasından havaya salınan emisyonlar
- atık akışları (yeniden kullanılabilir, geri kazanılabilir veya bertaraf edilebilir)
- temizlik işlemlerinden kaynaklanan atıklar.

2.3.2.4 Sıvı-sıvı özütlemesi

Sıvı-sıvı özütlemesi veya çözücü özütlemesi, ayrılacak bileşenlerin iki sıvı faz arasında farklı dağılımına dayanan bir ayırma prosesidir.

Sıvı-sıvı özütlemesi, esas olarak, damıtma ve kristalleştirme gibi doğrudan ayırma yöntemlerinin kullanılmadığı veya çok maliyetli olduğu durumlarda uygulanır. Sıvı-sıvı özütlemesi, ayrılacak bileşenler ısıya duyarlıysa (örneğin antibiyotikler) veya nispeten uçucu değilse de kullanılır.

Özütleme aparatları, karşı akım kolonları, santrifüjlü özütleyiciler ve karıştırıcı-çökelticiler olarak sınıflandırılabilir. Basit şekilde, karıştırmalı bir tank bile kullanılabilir. Tüm endüstriyel ekipman tasarımlarında, kütle transferi için temas alanını genişletmek için iki sıvıdan birini diğerine dağıtma prensibi kullanılır.

Başlıca **çevresel sorunlar** sıvının özellikleriyle ilişkilidir:

- havalandırmalardan çıkan VOC'ler
- organik veya sulu ana sıvılar.

Bunlar genellikle geri kazanım veya azaltma teknikleri uygulanarak arıtılır.

2.3.3 Soğutma

[57, UBA, 2004]

Soğutma doğrudan veya dolaylı olarak gerçekleştirilebilir (Tablo 2.4). Dolaylı soğutma hakkında bilgi için ayrıca Bölüm 4.2.9'a bakınız. Doğrudan soğutma, acil durumlarda reaksiyon durdurucu olarak da kullanılır.

	İşlem	Açıklama	Çevresel sorun
Doğrudan	Su enjeksiyonu	Doğrudan soğutma, genellikle buhar fazlarını soğutmak için su enjeksiyonu ile gerçekleştirilir.	Buhar kontaminantlarla dolu atık su akışları
	Buz veya su ilavesi	Proseslerin sıcaklığını ayarlamak (örneğin sıcaklık sıçramalarını veya şoklarını sağlamak) için buz veya su ilavesi yapılır.	Daha fazla miktarda atık su akışı
Dolaylı	Yüzeyde ısı alışverişi	Dolaylı soğutma, soğutma ortamının (örneğin su veya tuzlu su) ayrı bir devrede pompalandığı yüzey ısı eşanjörleri tarafından sağlanır.	Soğutma suları ve kullanılmış tuzlu sular

Tablo 2.4: Doğrudan ve dolaylı soğutma

2.3.4 Temizleme

[46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]

Sık ürün değişiklikleri nedeniyle çapraz kontaminasyonu önlemek için iyi oluşturulmuş temizleme prosedürleri gereklidir (örneğin ara ürünlerin ve API'ların üretimi için).

Reaktör, santrifüj ve elek gibi ekipmanların temizliği, temizlenecek ekipman veya maddelere bağlı olarak su, sodyum hidroksit, hidroklorik asit, aseton, özel çözücüler ve buhar kullanılarak gerçekleştirilir. Temizleme prosesi, durulama için suyla veya ekipmanın kurutulmasının önemli olduğu durumlarda organik bir çözücü (susuz durulama) ile tamamlanır.

Temizleme prosesi farklı şekillerde gerçekleştirilebilir:

Hortumlarla: Su tüketimini azaltmak için hortumdan basınçlı su ile temizlik yapılır.

Yerinde temizlik birimleri (YTB): Emisyonları sınırlamak ve verimliliği artırmak için YTB sistemi gibi farklı temizleme sistemleri kurulmuştur. Yerinde temizlik, ekipmanların basınç altında su dağıtıcılarla doğrudan içeriden temizlenmesine ve temizleme sıvılarının geri kazanılmasına (çapraz kontaminasyonun söz konusu olmadığı durumlarda) olanak tanır. YTB ayrıca ekipmanların sökülmesine veya işçilerin kaplara girmesine gerek kalmadan temizleme işleminin gerçekleştirilmesini sağlar.

Başlıca çevresel sorunlar şunlardır:

- proseslerden veya temizlik işleminden kalan artık maddelerle dolu atık su akışları
- çözücü kullanımından havaya salınan VOC'ler
- ve proseslerden veya temizlik işleminden kalan artık maddeleri içeren çözücüler.

2.3.5 Enerji temini

[43, Chimia, 2000]

Tipik bir sahada iki ana enerji kaynağı bulunur:

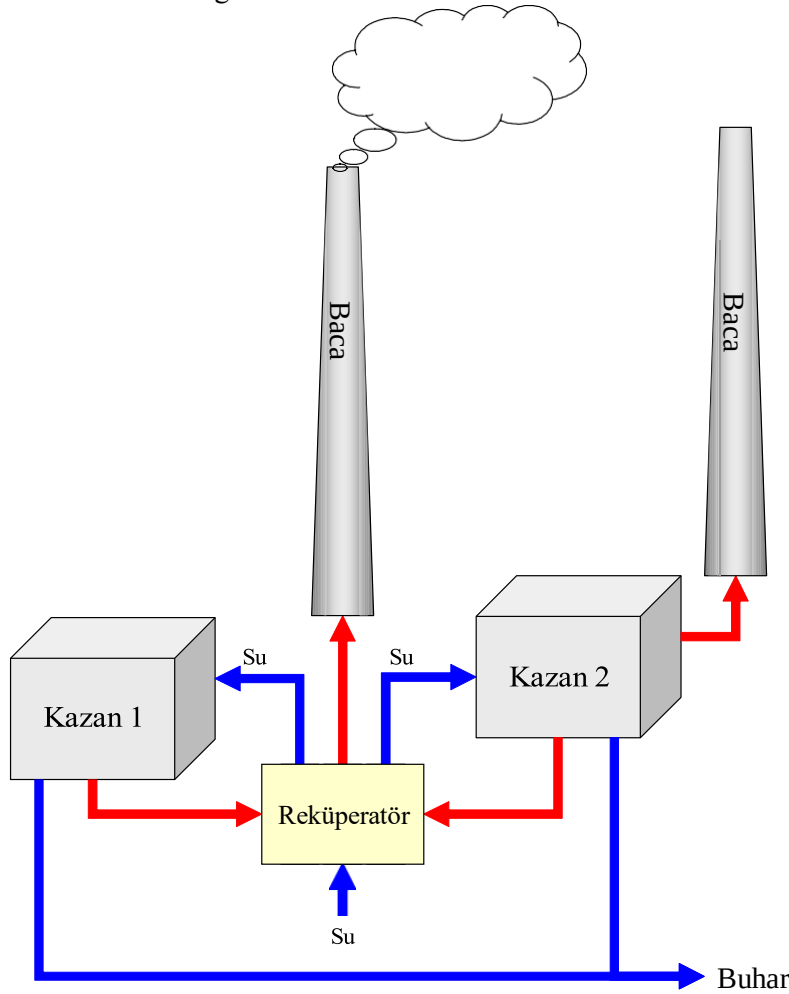
- buhar
- elektrik.

Saha içinde genellikle sadece buhar üretilir ve elektrik harici bir kaynaktan sağlanır. Elektrik ve buharın saha içinde üretilmesini sağlayan kojenerasyon, büyük tesislerde avantaj sağlar.

Enerji normalde, ana yakıtın gaz olduğu (yaklaşık %95) doğal gaz ve sıvı yakıt (fuel oil) için uygun brülörlerle donatılmış türbinlerin bulunduğu kazanlar tarafından sağlanır. Kullanılan çözücüler genellikle gazla birlikte yakıt olarak kullanılır.

Şekil 2.5'te, bir egzoz gazı reküperatörünü (ısı geri kazanıcı) paylaşan iki kazanlı bir sistem örneği gösterilmektedir. Burada, küçük olan kazan (saatte 80 ton buhar üreten 1. kazan) çoğunlukla yaz aylarında ve büyük kazan (saatte 160 ton buhar üreten 2. kazan), buhar talebinin daha yüksek olduğu kış aylarında kullanılmaktadır. Reküperatör, egzoz gazını 130 °C'den yaklaşık 45 °C'ye soğutur ve suyun sıcaklığını 20 °C'den yaklaşık 60 °C'ye çıkarır. Yaklaşık 3,8 MW ısı geri kazanılır.

Buhar ve elektrik ayrıca saha içinde kombine çevrim santralleri, termal oksitleyiciler veya yakma fırınları tarafından da sağlanabilir.



Şekil 2.5: İki kazanlı bir enerji besleme düzeneği örneği

2.3.6 Vakum sistemleri

[9, Christ, 1999]

Organik kimyadaki birçok proses vakum altında gerçekleştirilir. Gerekli basınç farkı, hacim akışları, sıcaklık vb. gibi çeşitli kriterler bir vakum pompasının seçimini etkiler. Pompa tipinin seçimi çevre açısından da önemlidir. Tablo 2.5'te, bazı pompa tiplerine ve neden oldukları çevresel sorunlara genel bir bakış sunulmaktadır.

Pompa tipi	Ortam	Başlıca çevresel sorunlar
Sıvı halkalı vakum pompası	Su	Su halkalı pompalar, nispeten büyük miktarlarda atık su akışlarına neden olur. UOB'ler mevcutsa, bunlar atık su akışını kirletir. Özellikle halojenli hidrokarbonlar sorun olabilir.
	Çözücü	Tipik olarak bir geri kazanım sistemine bağlı pompalanan madde ile kontaminasyon
Kuru vakum pompası	Ortam yok, yağlama yok	Herhangi bir ortamın kirlenmesi söz konusu olmaz
Kuru vakum pompası	Ortam yok, yağlama var	Yağlama yağı toplanmalı ve bertaraf edilmelidir

Tablo 2.5: Bazı pompa tipleri ve temel çevre sorunları

Vakum oluşturma hakkında bilgi için ayrıca Bölüm 4.2.5 ve 4.2.6'ya bakınız.

2.3.7 Egzoz gazlarının geri kazanılması/azaltılması

[15, Köppke, 2000]; [31, Avrupa Komisyonu, 2003], *019A,I*

Şekil 2.6'da, egzoz gazları için uygulanan geri kazanım/azaltma tekniklerine genel bir bakış sunulmaktadır. Oksitleyiciler, termal ve katalitik oksidasyonu içerir. Belirli bir tekniğin veya belirli bir teknik kombinasyonunun seçimi, mevcut kirleticilere ve özellikle VOC konsantrasyonuna, akışına ve konsantrasyon ve akıştaki değişikliklere bağlıdır. Ayrıca, partikülleri geri kazanmak için çeşitli filtre türleri kullanılabilir.

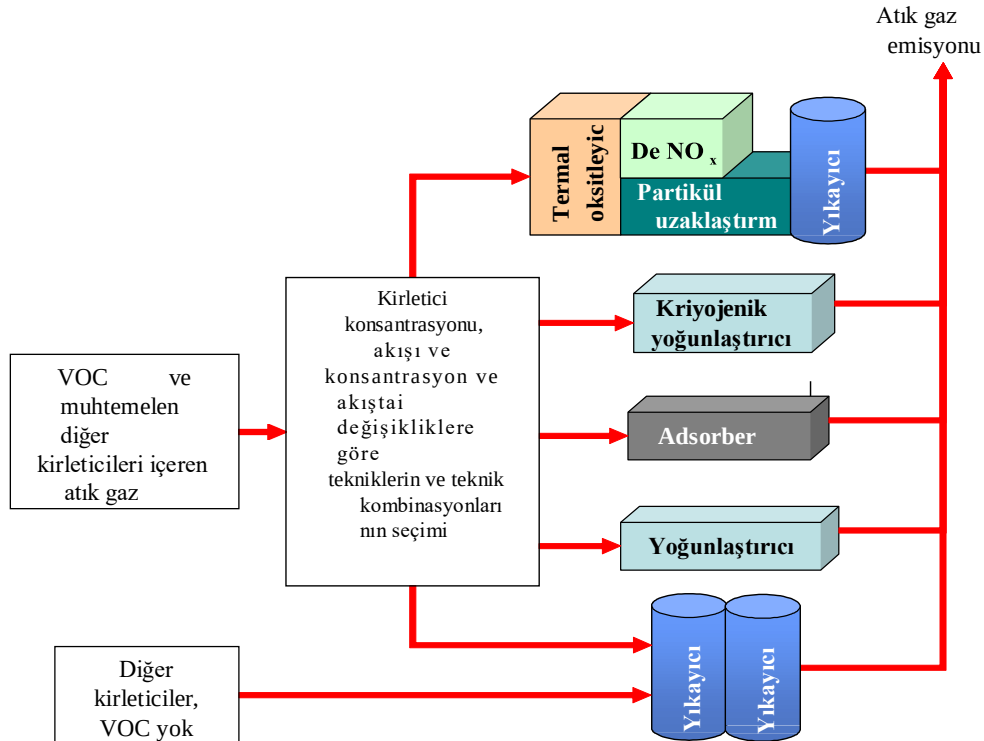
Planlı veya acil kapatma olayları, yedekleme sistemlerinin kullanılmasını veya programların ve çalışma saatlerinin değiştirilmesini gerektirebilir.

Birincil ve ikincil yoğunlaştırıcılar (kriyojenik olmayan) doğrudan reaktörlere bağlıdır. VOC açısından zengin egzoz gazları termal oksidasyonla arıtılırsa, oksijen kaynağı olarak diğer akışlar kullanılabilir (örneğin VOC açısından zayıf veya kokulu akışlar).

Termal oksitleyiciler ve yakma fırınları

Bu belgede, gaz fazına uygulama söz konusu olduğunda "termal oksidasyon" terimi kullanılırken, gaz, sıvı ve/veya katıların birlikte işleme tabi tutulması durumunda "yakma" terimi kullanılır.

Gaz toplama sistemi kaynak muhafazası, havalandırma sistemi ve borulardan oluşur. Kaynak mümkün olduğu kadar kapatılarak gaz akış hızı en aza indirilir. **Patlama riskleri**, toplama sistemi içine yangınlık dedektörlerinin yerleştirilmesi ve gaz karışımının alt patlama sınırının ("LEL", genellikle %25 LEL'in altında), üst patlama sınırının üzerinde tutulması veya inertleştirme yoluyla kontrol altına alınır.



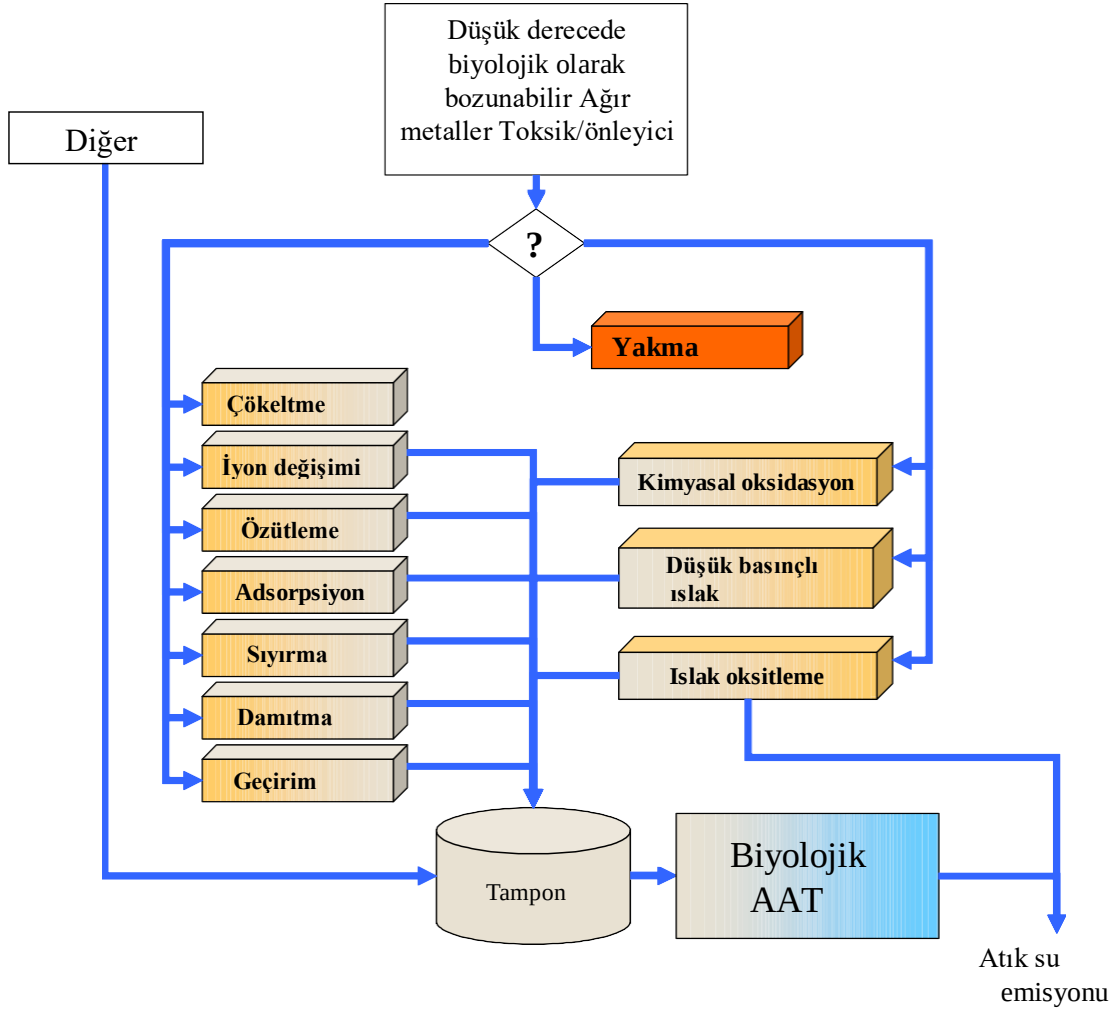
Şekil 2.6: OFC sahalarında egzoz gazları için tipik olarak uygulanan geri kazanım/azaltma teknikleri

2.3.8 Atık su akışlarına uygulanan geri kazanım/azaltma

Şekil 2.7’de, atık su akışlarına uygulanan geri kazanım/azaltma tekniklerine genel bir bakış sunulmaktadır. Toplam çıkış suyu normalde biyolojik bir AAT’de, sahada veya saha dışındaki tesislerde (çoğu durumda belediyeye ait) diğer atık sularla birlikte arıtılır.

Biyolojik arıtmaya uygun olmayan belirli atık su akışları ayrıştırılır ve ayrı olarak ön arıtmaya tabi tutulur veya atık olarak bertaraf edilir (örneğin yakma).

Biyolojik AAT için mümkün olduğunca tek tip bir giriş seviyesi sağlamak için yeterli bir tampon hacmi sağlanır. Dengeleme sağlamak, çoğu zaman toksisitenin biyolojik bir AAT’nin operasyonlarını olumsuz etkilemeyecek bir düzeye etkili bir şekilde indirilmesini sağlayabilir.



Şekil 2.7: OFC sahalarında atık su akışları için tipik olarak uygulanan geri kazanım/azaltma teknikleri

2.3.9 Yer altı sularının korunması ve yangın söndürme suyu

[46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003], *019A,I*

Amaç, üretim operasyonlarının kesintiye uğramasını ve suya zararlı maddelerin deşarjını önlemektir. Yer altı suyu koruma stratejisi üç ana unsura dayanmaktadır:

- (1) sağlam ve sızdırmaz tesisler
- (2) dökülmeler ve yangın söndürme suyu için yeterli tutma hacimleri
- (3) alarmlar da dahil olmak üzere yeterli izleme ve kontrol ekipmanlarının yanı sıra kalifiye personel.

Dökülen suları, temizlikten kaynaklanan yıkama sularını veya üretim veya malzeme transfer alanlarından kaynaklanan muhtemel kontamine olmuş yağmur sularını yakalamak için tipik önlemler şunlardır:

- sızdırmaz astarlı veya geçirimsiz boyayla boyanmış beton veya asfalt taban
- üretim alanları için setli alanlar veya bodrum katları
- deşarjdan önce organik içerik, pH ve iletkenlik parametreleri için yağmur suyunun izlenmesi
- yangın söndürme suyu ve kontamine olmuş yağmur suyu için tutma havuzları.

2.3.10 Çözücü geri kazanımı

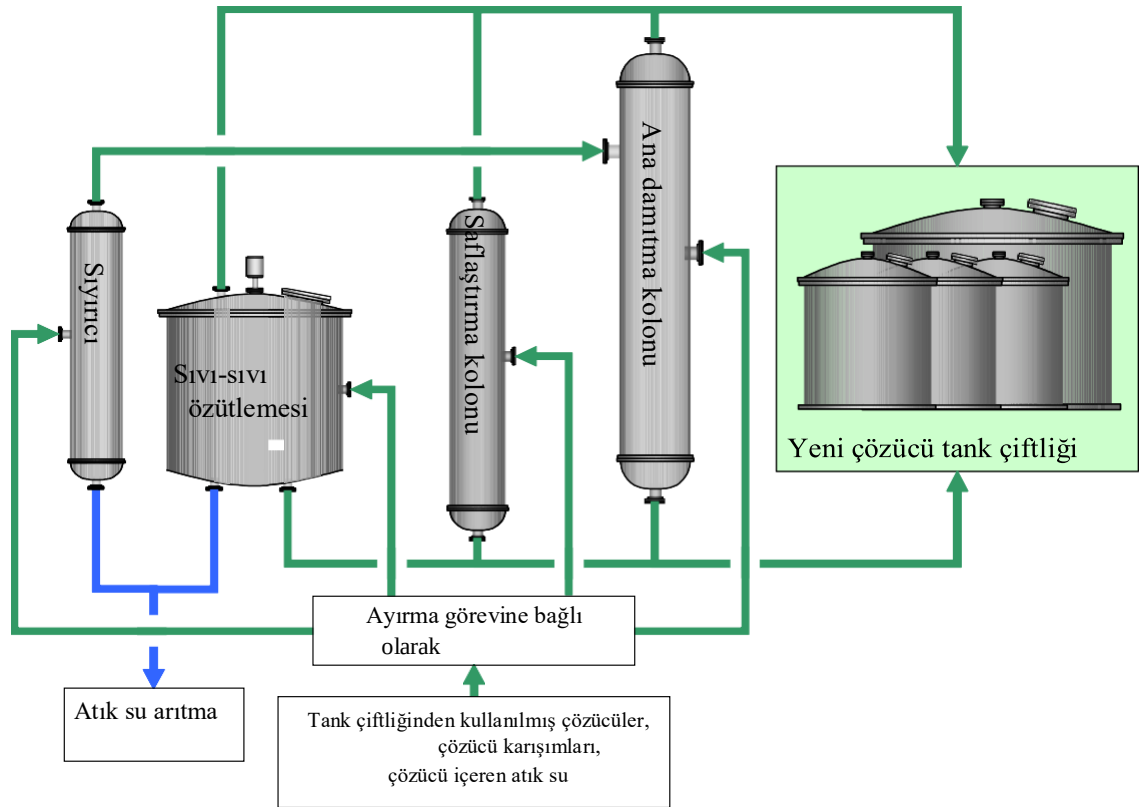
019A,I

Çözücü geri kazanımı sahada veya saha dışında gerçekleştirilir. Şekil 2.8’de, tipik olarak uygulanan proses birimleri gösterilmektedir.

Bir çözücünün geri kazanılmasını etkileyen faktörler şunlardır:

- proste dahili yeniden kullanım için saflık gereksinimleri (örneğin mevcut iyi imalat uygulamalarına ilişkin gereklilikler)
- ticari yeniden kullanım için saflık gereksinimleri
- gerekli saflığa ulaşmak için saflaştırma prosesinin karmaşıklığı (örneğin karışımlar azeotropolar oluşturuyorsa)
- çözücü karışımları için kaynama noktaları arasındaki fark
- ürün saflaştırma maliyetlerine kıyasla yeni çözücü satın alma maliyetleri
- oluşturulan atık akışı miktarı
- güvenlik gereklilikleri
- diğer (örneğin mevcut iyi imalat uygulamaları kapsamında proses değişiklik prosedürleri).

Atık akışları yeniden kullanılabilir veya geri kazanılabilir, ancak birçoğunun bir bertaraf etme rotası için değerlendirilmesi gerekir.



Şekil 2.8: OFC tesislerinde çözücü geri kazanımı için tipik olarak kullanılan işleme üniteleri

2.4 Saha yönetimi ve izleme

2.4.1 Emisyon envanterleri ve izleme [31,

Avrupa Komisyonu, 2003], *018A,I*, *006A,I*

Emisyon envanteri

Üretim özellikleri (partiler, operasyonlar) nedeniyle emisyon envanteri, bir OFC tesisini (yalnızca değil) çevresel açıdan anlamak, işletmek ve iyileştirmek için önem arz eder.

Tipik bir OFC sahası, üretilen atık akışlarının belirlenmesi ve akıbetlerinin belgelenmesi için bir sistem uygular: Proseslerden elde edilen çıktılar, geri kazanım, azaltma ve emisyonlar. Elde edilen veri tabanları, iyileştirme stratejileri, yetkili makamlarla iletişim (örneğin uygulamalar) ve raporlama gerekliliklerinin yerine getirilmesi için araç olarak kullanılır. Tablo 2.6'da, yönetim sistemlerinin ana bölümlerine genel bir bakış sunulmaktadır.

	Araç	Açıklama
Saha envanteri	Planlar, haritalar, kısa açıklamalar	Tesislerin şematik konumu, atık akışları için kaynaklar, toplama sistemleri, numune alma noktaları
	Üretim matrisi	Partilerin/operasyonların kayıtları
Atık akışı envanteri	Atık akışı analizi	Proseslerle ilgili tanımlama ve her atık akışının karakterizasyonu
	Diğer kaynaklardan gelen atık akışları	Diğer atık akışlarının (örneğin geri kazanım sistemlerinden) belirlenmesi ve karakterizasyonu
	Emisyon kaynakları ve emisyon verileri	Kaynakla ilgili emisyon verileri ve izinlerde belirlenen sınırlarla karşılaştırması
Kütle denklikleri	Çözücü/VOC dengesi	
	Çok tehlikeli maddeler	
	Ağır metaller	
	KOİ dengesi	
Çevresel etki değerlendirmesi	Arayüz tesis/çevredeki maddelerin karakterizasyonu	Maddeler, kütle akışları, konsantrasyonlar, özellikler (sürekli/sürekli) çevresel etki
	Arayüz tesis/çevredeki tüm çıkış suyunun karakterizasyonu	Toksisite seviyeleri

Tablo 2.6: Bir emisyon envanteri oluşturmak için tipik araçlar

İzleme

Emisyon envanteri, esas olarak izleme verilerine, ayrıca kısmi olarak hesaplamalara ve tahminlere (örneğin biyolojik bir AAT'den yayılan emisyonlar) dayalı olarak oluşturulur. Parametreler ve izleme sıklıkları genellikle izinlerde belirlenmiştir.

2.4.2 Kaynaklara ve parametrelere/kirleticilere genel bakış

2.4.2.1 Atık gaz emisyonları

[31, Avrupa Komisyonu, 2003]

Atık gaz emisyonları, kanallı emisyonlar ve kanalsız emisyonlar (yaygın veya kaçak) olarak ikiye ayrılabilir. Tablo 2.7’de, ana kaynaklara ve kirleticilere genel bir bakış sunulmaktadır.

Kaynaklar	Proses ekipmanlarından	
	Reaksiyon kapları ve yoğunlaştırıcılardan çıkan egzoz gazları	
	Katalizör rejenerasyonundan kaynaklanan egzoz gazları	
	Çözücü rejenerasyonundan kaynaklanan egzoz gazları	
	Depolama ve kullanımdan kaynaklanan egzoz gazları	
	Tahliye deliklerinden veya ön ısıtma ekipmanlarından çıkan egzoz gazları	
	Emniyet tahliye cihazlarından deşarjlar	
	Genel havalandırma sistemlerinden çıkan egzoz gazları	
	Bir muhafaza veya bina içine yerleştirilmiş yaygın veya kaçak kaynaklardan çıkan egzoz gazları	
Diğer	Yaygın emisyonlar	
	Kaçak emisyonlar	
Kirleticiler	Kükürt bileşikleri	SO ₂ , SO ₃ , H ₂ S, CS ₂ , COS
	Azot bileşikleri	NO _x , N ₂ O, NH ₃ , HCN
	Halojenler ve bileşikleri	Cl ₂ , Br ₂ , HF, HCl, HBr
	Eksik yanma ürünleri	CO, C _x H _y
	Uçucu organik bileşikler	VOC, halojenli VOC
	Partikül madde	Toz, kurum, alkali, ağır metaller
	Diğer	CO ₂

Tablo 2.7: Atık gaz emisyonları için kaynaklara ve kirleticilere genel bakış

2.4.2.2 Çözücüler ve uçucu organik bileşikler

[38, Moretti, 2001, 46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]

Bir uçucu organik bileşik (VOC Yönergesine göre VOC), 293,15 K'de 0,01 kPa veya daha fazla buhar basıncına sahip veya belirli kullanım koşulları altında uçuculuğa sahip herhangi bir organik bileşiktir.

VOC emisyonları esas olarak çözücülerin kullanımından, ancak aynı zamanda uçucu ham maddelerden, ara ürünlerden, ürünlerden ve yan ürünlerden kaynaklanır. Ana VOC aileleri ve bunların Organik İnce Kimyasallar sektöründen havaya salınan emisyonlardaki nispi payları arasındaki ilişki sayfa 75'te Şekil 3.1'de verilmiştir [46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]. Salınan diğer VOC'ler arasında CFC'ler, eterler, serbest asitler, aminler, terpenler, merkaptanlar, tiyoeterler, nitriller, peroksasil nitratlar (PAN), nitroalkanlar, nitroaromatikler ve N, O veya S içeren heterosiklikler bulunur. Tablo 2.8'de, OFC sektöründe kullanılan bazı organik çözücüler listelenmiştir [60, SICOS, 2003].

Çözücü	Formül	Açıklama
Metanol	CH ₄ O	
Toluen	C ₇ H ₈	
Aseton	C ₃ H ₆ O	
Etanol	C ₂ H ₆ O	
o-klorotoluen	C ₇ H ₇ Cl	halojenli R40
Benzen	C ₆ H ₆	R45
Triklorometan	CHCl ₃	halojenli R40
1,2 dikloroetan	C ₂ H ₄ Cl ₂	R45
Diklorometan (metilen klorür)	CH ₂ Cl ₂	halojenli R40
Dimetilformamid	C ₃ H ₇ NO	R61

Tablo 2.8: OFC sektöründe kullanılan bazı çözücüler

VOC Yönergesi

Belirli faaliyetlerde ve tesislerde organik çözücülerin kullanılmasından kaynaklanan uçucu organik maddelerin emisyonlarının sınırlandırılmasına ilişkin 1999/13/EC sayılı Konsey Yönergesi, yılda 50 tondan fazla çözücü tüketen eczacılık şirketleri için düzenlemeler içermektedir (Tablo 2.9).

Faaliyet	Atık gazlarda emisyon sınır değeri	Kaçak emisyon değerleri (çözücü girdisinin) ⁽²⁾		Toplam emisyon sınır değeri (çözücü girdisinin)	
		Yeni	Mevcut	Yeni	Mevcut
Eczacılık ürünleri imalatı	20 ⁽¹⁾ mg C/m ³	%5	%15	%5	%15
⁽¹⁾ Geri kazanılan çözücülerin yeniden kullanımına imkan tanıyan teknikler kullanılıyorsa, emisyon sınır değeri 150 mg C/m ³ 'tür. ⁽²⁾ Kaçak emisyon sınır değeri, kapalı bir kaptaki ürünlerin bir parçası olarak satılan çözücülerini içermez.					
Bileşikler				Emisyon Sınır Değeri	Eşik değeri
67/548/EEC Yönergesi kapsamında kanserojen, mutajen veya üreme için toksik olarak sınıflandırılan VOC'ler		R45, R46, R49, R60, R61 risk ibarelerini taşıyan veya taşıması gereken		2 mg/m ³	10 g/saat
Halojenli VOC'ler		R40 risk ibaresi içeren		20 mg/m ³	100 g/saat

Tablo 2.9: VOC Yönergesinde eczacılık ürünlerinin üretimi için sınır değerler

2.4.2.3 Atık su emisyonları

[31, Avrupa Komisyonu, 2003]

Tablo 2.10'da, atık su akışlarının kaynaklarına, olası kontaminantlara(bulaşkanlara) ve ilgili parametrelere genel bir bakış sunulmaktadır.

Ana sızılar ve ilk yıkama suları, toplam miktardaki payları sadece yaklaşık %10 ila %30 olmasına rağmen, kontaminant yüklerinin %90'ına kadar katkıda bulunur. Toksikite/inhibisyon ve biyolojik olarak yok edilebilirlik, biyolojik arıtma tesislerinin işlevselliği ve performansı için temel parametrelerdir.

Ana kaynaklar	İşleme ürünlerinden elde edilen ana sızılar	
	Ürünlerin saflaştırılmasından kaynaklanan yıkama suyu	
	Buhar kondensatları	
	Söndürme suyu	
	Egzoz gazlarının arıtılmasından veya baca gazının arıtılmasından (yıkayıcılar) kaynaklanan atık su akışları	
	Durulama ve temizlemeden kaynaklanan atık su akışları	
	Vakum oluşturmada kaynaklanan kontamine olmuş su	
Diğer kaynaklar	Kullanım suyunun şartlandırılması, kazan besleme suyu sistemlerinden sızıntılar, soğutma çevrimlerinden blöf suyu, filtrelerin geri yıkanması, laboratuvar veya pilot ölçekli tesisler, sanitasyon atık suyu, kontamine olmuş yüzeylerden gelen yağmur suyu, atık depolama alanından sızıntı suları	
Kontaminantlar	Reaksiyona girmemiş başlangıç malzemesi	
	Üretim artıkları	
	Yardımcı maddeler	
	Ara bileşikler	
	İstenmeyen yan ürünler	
İlgili parametreler	Genel	Toksikite
	Organik yük	KOİ/TOC, BOİ, biyolojik olarak yok edilebilirlik, AOX (ayrıca EOX), toksisite, kalıcılık, biyolojik birikim; Tüm Çıkış Suyu Değerlendirmesi için bkz. Bölüm 4.3.8.19
	İnorganik yük	Ağır metaller, NH ₄ -N, inorganik N
	Ayrı ayrı maddeler	Çözücüler, öncelikli maddeler, POP'ler
	Diğer	P-toplam, N-toplam, pH, hidrolik yük, sıcaklık
Yüksek yüklerin nedenleri		
	KOİ/TOC, BOİ, AOX	Suda çözünen veya suyla karışabilen organik bileşikler
	Biyolojik olarak düşük yok edilebilirlik	Bkz. Bölüm 2.4.2.4
	AOX	Halojenli başlangıç malzemeleri, halojenli çözücüler, halojenasyon ürünleri
	Ağır metaller	Reaktan ve katalizör olarak kullanılan veya organik bileşiklere dâhil edilen ağır metaller

Tablo 2.10: Atık su akışlarının kaynaklarına, kontaminantlara ve ilgili parametrelere genel bakış

2.4.2.4 Biyolojik olarak bozunabilirlik ve organik bileşiklerin ortadan kaldırılması

[27, OECD, 2003, 28, Loonen, 1999, 29, Kaltenmeier, 1990]

Genel kurallar

Biyolojik AAT'de biyolojik bozunma veya belirli bir bileşiğin yok edilme derecesinin tahmin edilmesi zordur ve teorik/matematiksel yöntemler hala belirsizlikler içermektedir. Ancak, bazı genel kurallar belirlenebilir:

- alifatik bileşikler genellikle kolayca bozunabilir
- dallı zincirlere veya hetero atomlu halkalara (örneğin siklik eterler) veya halojen atomlarına sahip alifatik bileşikler düşük biyolojik bozunabilirlik gösterir
- basit aromatik bileşikler genellikle kolayca bozunabilir
- $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NO}_2$ veya $-\text{X}$ gibi fonksiyonel gruplara sahip aromatik bileşikler düşük biyolojik bozunabilirliğe sahiptir
- $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$ ve özellikle $-\text{SO}_3\text{H}$ gibi fonksiyonel gruplar yok edilme derecesini düşürür (suda daha yüksek çözünürlük).

Şekil 2.9 ve Şekil 2.10'da, aromatik bileşiklere ilişkin bu kurallar gösterilmektedir [30, ESIS, 2003].

Bozunabilirlik testi ve sonuçların yorumlanması

Tablo 2.11'de, kullanımda olan en yaygın bozunma testlerine genel bir bakış sunulmaktadır.

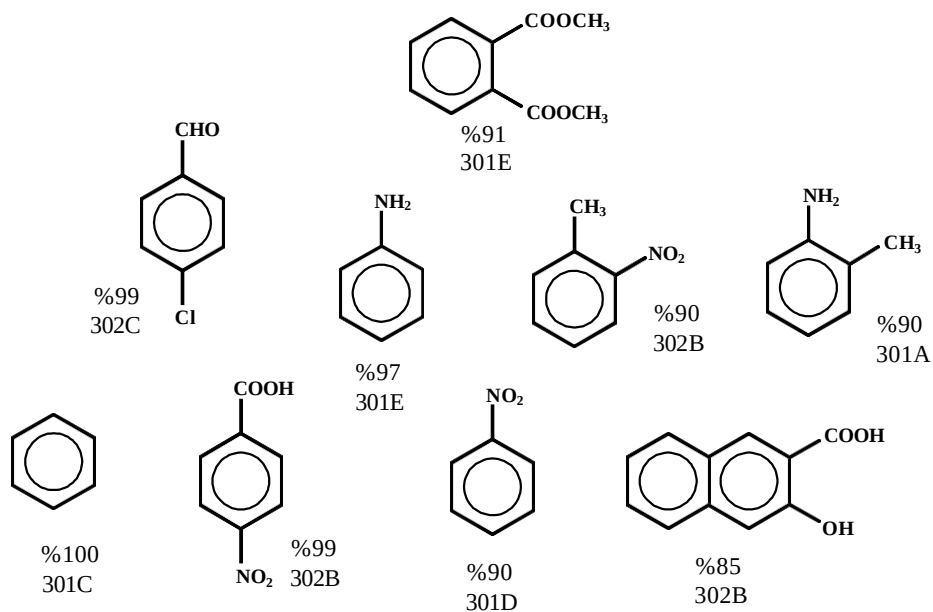
Hazır biyolojik bozunabilirlik testleri, yüksek konsantrasyonda test maddesinin (2 ila 100 mg/l) kullanıldığı, biyolojik bozunma hızının KOI , BOI ve CO_2 gibi parametrelerle ölçüldüğü, aerobik koşullar altında yapılan tarama testleridir. Pozitif bir sonuç, çoğu ortamda hızlı bozunma olarak yorumlanır.

Doğal biyolojik bozunabilirlik testleri, bir kimyasalın aerobik koşullar altında herhangi bir biyolojik bozunma potansiyeline sahip olup olmadığını değerlendirmek için kullanılır. Test prosedürleri, test maddesinin mikroorganizmalara uzun süre maruz kalmasına ve bazen biyokütlenin adaptasyonu da dâhil olmak üzere düşük bir test maddesi-biyokütle oranının kullanılmasına olanak tanıyarak kimyasalın önemli ölçüde daha kapsamlı bir şekilde bozunmasına yol açar. Doğal biyolojik bozunabilirlik testlerinde negatif bir sonuç, çevresel kalıcılık veya engelleyici etkilere ilişkin ön sonuçların elde edilmesini sağlayabilir.

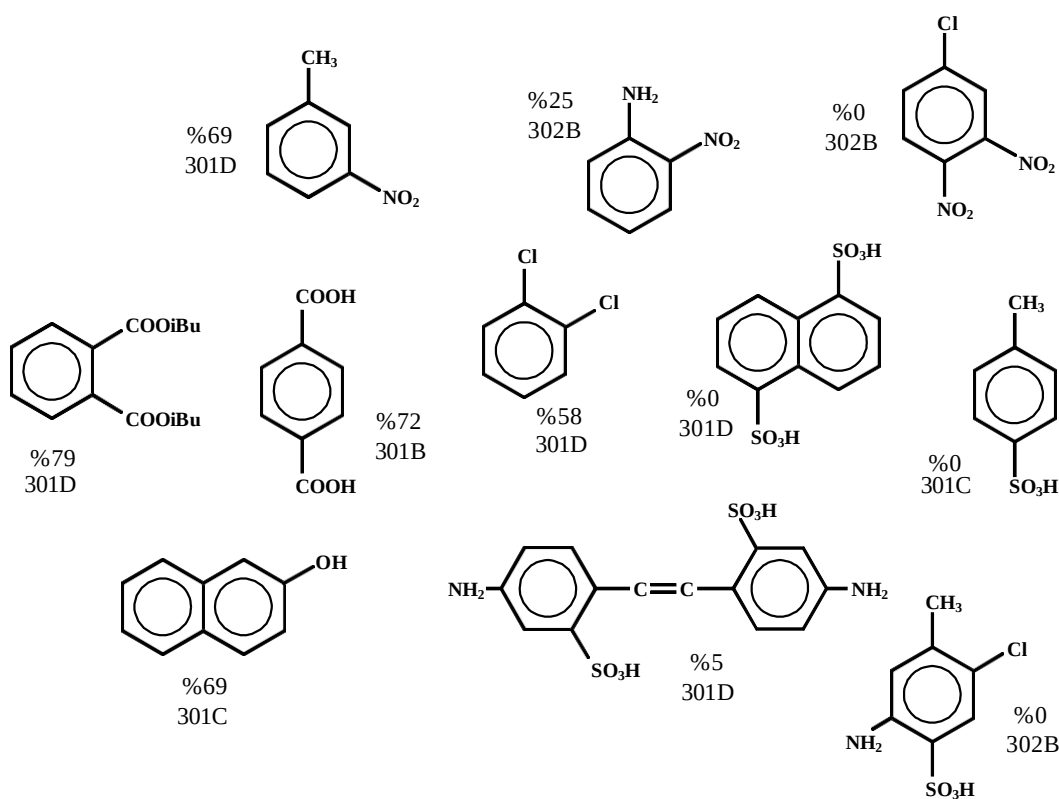
Test sonucu (ESIS veri tabanından Şekil 2.9 ve Şekil 2.10'da verilen örneklerle ve örneğin proses suları için Tablo 4.27, Tablo 4.29, Tablo 4.34'e bakınız) genellikle bir uzaklaştırma oranı olarak ifade edilir ve test koşulları (adsorpsiyon veya sıyırma gibi etkiler dikkate alınmalıdır) ve özellikle sonuçlar bir endüstriyel atık su arıtma tesisinin yönetimi için karar kriterleri olarak kullanılıyorsa süre dikkate alınarak yorumlanmalıdır.

Test türü	Yöntem	Sonuç pozitif olduğunda yorumlama
Kolaylıkla biyolojik olarak bozunabilirlik	OECD 301 A "Zayıflayarak Kaybolma" OECD 301 B CO_2 Gelişimi OECD 301 C Modifiye MITI (I) OECD 301 D Kapalı Şişe OECD 301 E Modifiye OECD Taraması OECD 301 F Manometrik Solunum Ölçümü	"kolaylıkla biyolojik olarak bozunabilir"
Doğal biyolojik bozunabilirlik	OECD 302 A Değiştirilmiş SCAS OECD 302 B Zahn-Wellens/EMPA OECD 302 C Modifiye MITI (II) OECD 302 D Taslak Concawe Testi	"belirli kanalizasyon arıtma koşulları altında ortadan kaldırılabilir"

Tablo 2.11: Organik kimyasalların bozunması için seçilmiş test yöntemleri



Şekil 2.9: %80'den fazla biyolojik olarak bozunabilirliğe sahip aromatik bileşik örnekleri
Verilen oranlar biyolojik olarak bozunabilirliği ifade ederken, altındaki sayı ve harf, kullanılan test yöntemiyle ilgilidir (bkz. Tablo 2.11).



Şekil 2.10: %80'den az biyolojik olarak bozunabilirliğe sahip aromatik bileşik örnekleri
Verilen oranlar biyolojik olarak bozunabilirliği ifade ederken, altındaki sayı ve harf, kullanılan test yöntemiyle ilgilidir (bkz. Tablo 2.11).

2.5 Birim prosesleri ve ilişkili işlemler

2.5.1 N-asilasyon

[6, Ullmann, 2001, 9, Christ, 1999, 16, Winnacker ve Kuechler, 1982] *010A,B,D,I,X*

N-asetilasyonlardan kaynaklanan çevre sorunları ve atık akışlarının arıtımı için ayrıca Bölüm 4.3.2.1'e bakınız.

N-asilasyon, klorinasyonlar, nitrasyonlar veya sülfonasyonlar gerçekleştirilmeden önce anilink amino gruplarının korunması için yaygın olarak kullanılan bir reaksiyondur. Arilidler (asetoasetik asit amidleri) önemli ara ürünlerdir (örneğin organik pigmentlerin üretimi için).

Kimyasal reaksiyon

En önemli N-asilasyon maddeleri şunlardır:

- asetik asit
- asetik anhidrit, diğer karboksilik anhidritler
- diketen
- asetoasetik ester
- asetik klorür, diğer asil halojenürler
- N-karboksi anhidritler.

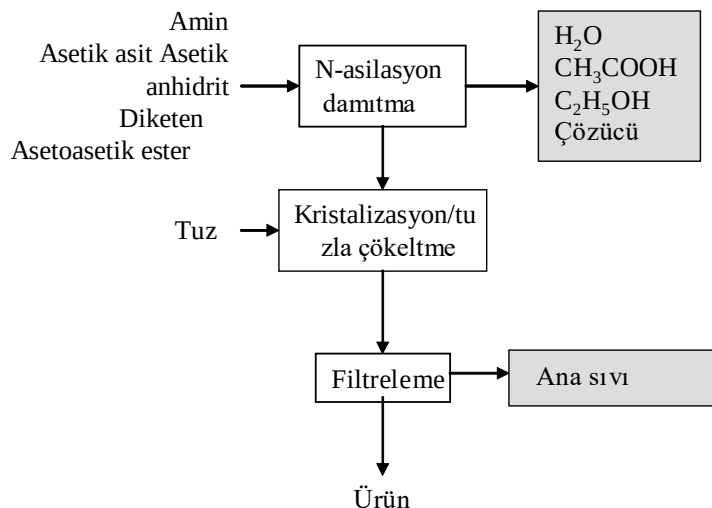
Yapılan ikameye göre işlev gösterirler:



(HX'in açığa çıktığı durumda) HX, örneğin H₂O, CH₃COOH, C₂H₅OH, HCl olabilir (diketen ile reaksiyon bir ilavedir).

İşlemler

Şekil 2.11'de, N-asilasyonlar ve tipik atık akışları için tipik bir işlem sırası gösterilmektedir. Amin ve eş molar miktarda bir asilasyon maddesi tipik olarak H₂O veya seyreltilmiş asetik asit (asetoasetik ester için genellikle ksilen kullanılır) içinde çözünür ve ısıtılır. Reaksiyon suyu veya asetik asit veya etanol ve çözücü damıtılır ve ürün doğrudan veya kristalizasyon (bazen tuzla çökeltilecek) ve filtreleme uygulanarak elde edilir.



Şekil 2.11: N-asetilasyon için tipik işlem sırası ve ilgili atık akışları

2.5.2 Alkil halojenürlerle alkilasyon

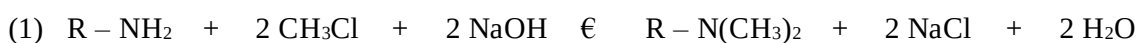
[6, Ullmann, 2001, 15, Köppke, 2000]

Çevre sorunları ve alkil halojenürlerle alkilasyondan kaynaklanan atık akışlarının arıtımı için ayrıca Bölüm 4.3.2.2'ye bakınız.

Alkil halojenürlerle alkilasyonlar, başta eczacılık ürünleri veya zirai kimyasalların sentezi olmak üzere endüstriyel ölçekteki kimyasal üretiminde önemli reaksiyon adımlarıdır. Sıklıkla kullanılan alkil halojenürler arasında metil klorür, metil iyodür, etil klorür, izopropil klorür, tert-bütil klorür ve benzil klorür yer alır.

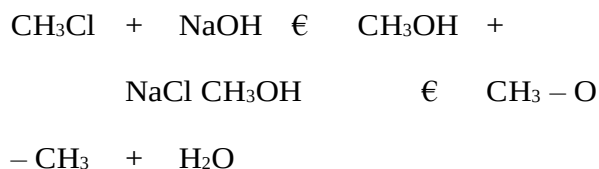
Kimyasal reaksiyon

Aşağıdaki denklemde, metil klorür ile bir metilasyon örneği gösterilmektedir:



Yan reaksiyonlar:

Olası yan reaksiyonların etkisi ayrı ayrı hesaba katılmalıdır, ancak genellikle düşük alkil halojenürlerin kullanımı çeşitli düşük moleküler bileşiklerin oluşumuna yol açar. Örneğin:



İşlemler

Alkilasyon reaksiyonları doğası gereği çeşitli olduğundan, bunları gerçekleştirmenin standart bir yöntemi yoktur. Her bir bileşiğin üretimi, kimyasal, mühendislikle ilgili ve ekonomik faktörler dikkate alınarak ayrı ayrı düşünülmelidir.

2.5.3 Yoğunlaşma

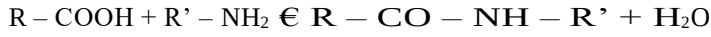
[6, Ullmann, 2001, 16, Winnacker ve Kuechler, 1982, 62, D1 comments, 2004]

Yoğunlaşmadan kaynaklanan çevre sorunları ve atık akışlarının arıtımı için ayrıca Bölüm 4.3.2.3'e bakınız.

Yoğunlaşma, endüstriyel organik kimyada yaygın olarak uygulanan bir reaksiyon türüdür. Bazı örnekleri arasında, aromatik azo ve poli azo bileşiklerinin (boyalar ve pigmentler için ara ürünler) imalatı veya heterosiklik bileşikler (örneğin pirazolonlar, indoller, triazoller, pirimidinler, tiazoller) oluşturmak üzere kullanılan halka kapama reaksiyonları yer alır.

Kimyasal reaksiyon

Yoğunlaşma reaksiyonlarının ortak bir özelliği, reaktanlar birleştirilirken H₂O veya NH₃ gibi bir molekülün açığa çıkmasıdır. Örneğin:



H₂O'nun uzaklaştırılması, reaksiyonun dengesini hedef ürün lehine değiştirmek açısından önem taşır.

İşlemler

Yoğunlaşma reaksiyonları doğası gereği çeşitli olduğundan, bunları gerçekleştirmenin standart bir yöntemi yoktur. Her bir bileşiğin üretimi, kimyasal, mühendislikle ilgili ve ekonomik faktörler dikkate alınarak ayrı ayrı düşünülmelidir.

2.5.4 Diazotizasyon ve azo bağlama

[6, Ullmann, 2001, 19, Booth, 1988, 46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003, 51, UBA, 2004]

Diazotizasyon ve azo bağlamadan kaynaklanan çevre sorunları ve atık akışlarının arıtımı için ayrıca Bölüm 4.3.2.4'e bakınız.

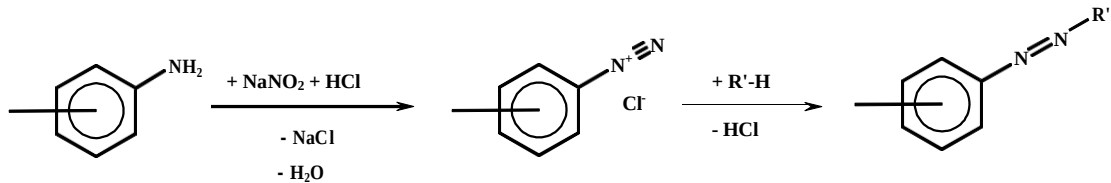
Diazotizasyon ve bağlama prosesleri, API'ların üretimi için önemlidir ve azo boya üretiminin temelini oluşturur. Azo boyalar, tüm ticari organik boyaların %50'sinden fazlasını oluşturan ana renklendirici ailesidir. Diazotizasyonu ayrıca hidrazin oluşumu, Sandmeyer reaksiyonları ve azo çift bağ indirgemesi gibi prosesler takip edebilir.

Diazo ve bağlama bileşenleri halojenli olabilir ve atık su akışlarında AOX yüküne katkıda bulunabilir. Azo bağlama çoğu zaman, metal kompleks boyalar elde etmek için ağır metaller içeren ani bir metalizasyon aşamasını içerir.

Kimyasal reaksiyon

Diazotizasyon, genellikle sulu bir mineral asit çözeltisi içinde yaklaşık 0 °C'de birincil arilaminlerin tercihen sodyum nitrit ile olmak üzere nitritlerle meydana gelen reaksiyonudur. Bu reaksiyonda amin, ilgili diazonyum bileşiğine dönüştürülür.

Zayıf bazik arilaminler daha yüksek bir asit konsantrasyonu (NO₂ - fazlalık) gerektirir, çünkü aksi takdirde diazoamino bileşikleri Ar-N=N-HN-Ar oluşabilir. Konsantre asitlerin (örneğin konsantre sülfürik asit) kullanılmasının başka bir nedeni, zayıf bazik arilaminlerin diazonyum bileşiklerinin seyreltik asitlerde kolayca hidrolize edilebilir olmasıdır.



Şekil 2.12: Diazotizasyon ve azo bağlama

Azo bağlama reaksiyonu, bir bağlama bileşeni R'H ile diazonyum bileşiğinin bir elektrofilik ikame reaksiyonudur. Optimal bir reaksiyon sırasını korumak için, alkaliler veya tamponlar eklenerek pH sabit tutulmalıdır.

Bağlama bileşenleri: fenoller, naftoller ve aminler

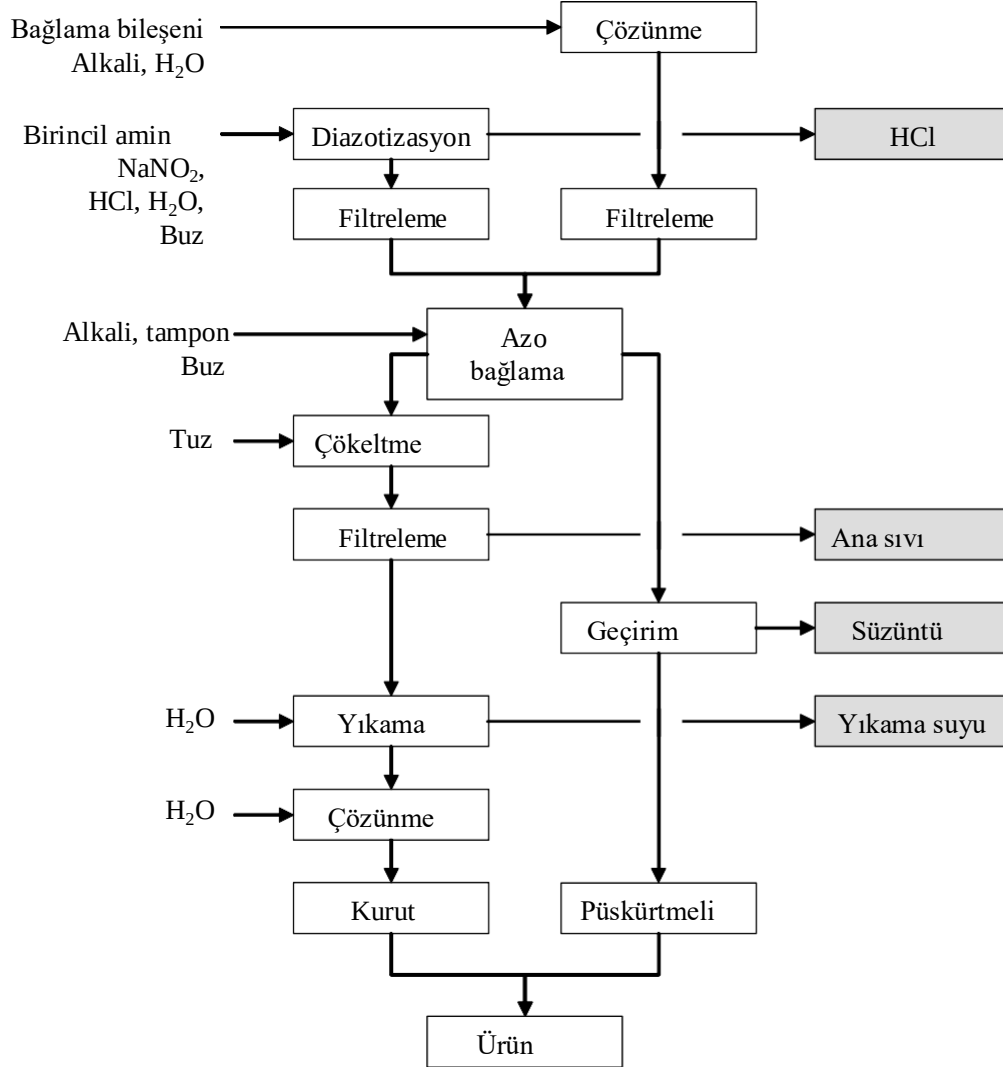
Yan reaksiyonlar: diazo amino bileşiklerinin oluşumu
diazo tuzlarının fenolik bileşiklere ayrışması
izomerlerin oluşumu
başlangıç materyalinde bulunan izomerlerin işlenmesi.

İşlemler

Şekil 2.13'te, boyar madde imalatında diazotizasyon ve azo bağlama için tipik bir işlem dizisi gösterilmektedir.

Bir diazotizasyon tankında arilamin (diazo bileşeni) çözeltisine veya süspansiyonuna fazladan sodyum nitrit eklenir. Reaksiyon, buz eklenerek veya tuzlu su ile soğutulularak 0°C'ye getirilir. Aynı bir tankta, bağlama bileşeni su ve alkali içinde çözülür. Her iki çözelti de süzülerek berraklaştırılır ve bağlama kabına eklenir. Ekleme sırası özel duruma bağlıdır ve kesin reaksiyon koşulları (pH, sıcaklık) alkali veya buz ilavesiyle belirlenir.

Reaksiyonun tamamlanmasından sonra reaksiyona girmemiş amin ve tuzlu, reçine benzeri veya yağlı yan ürünleri uzaklaştırmak için berraklaştırma (SiO_2 , Al_2O_3 veya odun kömürü üzerinden süzülerek) yapılması gerekebilir ve ardından ürünün çökeltilmesi (genellikle tuzla çökeltme veya pH değişikliği ile), filtreleme, yıkama, çözme ve örneğin standart boyar madde elde etmek için püskürtmeli kurutma işlemleri uygulanır. Alternatif olarak, reaksiyon karışımı hemen bir basınçlı geçirim sisteminden geçirilir (ayrıca bkz. Bölüm 4.2.26) ve ardından kayış, spin flaş, püskürtmeli veya fırında kurutma uygulanır.



Şekil 2.13: Diazotizasyon ve azo bağlama için tipik işlem sırası
Olası girdi malzemeleri (solda) ve ilgili atık akışları (gri arka plan)

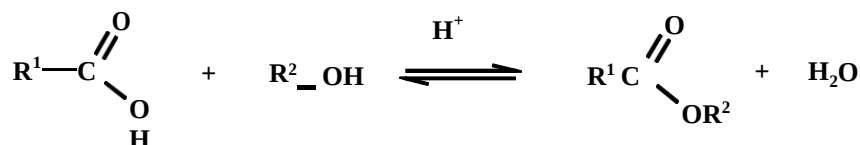
2.5.5 Esterleştirme

[6, Ullmann, 2001]

Organik esterler büyük ekonomik öneme sahiptir. Yüksek derecede lipofilik ve hidrofobik yapıları ve düşük polariteleri nedeniyle esterler, çözücü, özütleyici ve seyreltici olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Etil asetat en yaygın olarak kullanılan teknik çözücüdür. Başta ftalatlar, adipatlar ve yağ asidi esterleri olmak üzere büyük miktarlarda esterler plastikleştirici olarak kullanılır. Hoş kokulu esterler parfümlerde, aromalarda, kozmetik ürünlerde ve sabunlarda kullanılır. Esterler çeşitli türevlere dönüştürülebilir ve ürünlerin (örneğin vitaminler veya eczacılık ürünleri) sentezinde faydalı ara ürünlerdir.

Kimyasal reaksiyon

Karboksilik asit esterleri için çok çeşitli üretim yöntemleri bilinmektedir, ancak en basit ve en yaygın esterleştirme yöntemi, suyun ortadan kaldırılarak bir alkolün bir karboksilik asit ile reaksiyonudur:



Şekil 2.14: Yaygın esterleşme

Esterleştirme, hidrolizin tersidir ve bir denge reaksiyonuna yol açar. Nicel esterleştirmenin, yalnızca ürünlerden birinin (yani ester veya su) sürekli olarak uzaklaştırılmasıyla mümkün olmasının nedeni budur. Transesterifikasyon durumunda su yerine bir alkol açığa çıkar.

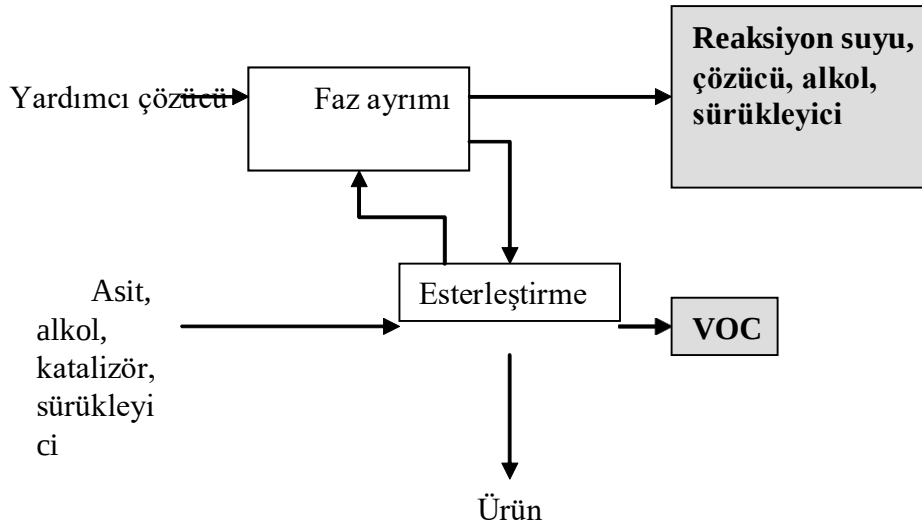
Uygun katalizörler arasında, sülfürik asit, hidrojen klorür, p-toluensülfonik asit gibi arilsülfonik asitler ve klorosülfürik asit yer alır. Fosforik asit, polifosforik asitler ve asit karışımları da önerilir. Asitler katı bir destek üzerinde adsorbe edilirse, esterleştirme kesintisiz bir proses olarak gerçekleştirilebilir.

Suyun uzaklaştırılması genellikle, nispeten düşük kaynama noktalarına ve yüksek su içeriğine sahip azeotroplar oluşturan sürükleyicilerin (genellikle toluen, ksilen, sikloheksan, nadiren de benzen veya CCl₄) eklenmesini içerir.

İşlemler

Reaksiyon genellikle, tüm su ayrılncaya kadar reaksiyon karışımının geri akıtılmasıyla gerçekleştirilir. Su veya ester, damıtma yoluyla dengeden çıkarılır. Su genellikle azeotropun alkol veya bir sürükleyici ile damıtılması yoluyla uzaklaştırılır. Yoğunlaştırmadan sonra azeotrop, sulu bir faza ve bir organik faza ayrılır ve sürükleyici veya alkol, reaksiyon karışımına geri döndürülür. Özel durumlarda, organik fazın ayrılmasını sağlamak için kondensata benzen veya toluen gibi bir yardımcı çözücü eklenir.

Birçok ester borularda, damıtma kolonlarında veya plaka kolonlarında kesintisiz olarak üretilir. İyon değişim reçineleri, kesintisiz proseslerde katalizör olarak özellikle uygundur. Reaktanlar katı katalizörün içinden veya üzerinden geçer ve katalizörün ayrılması veya nötrleştirilmesi gerekmez.



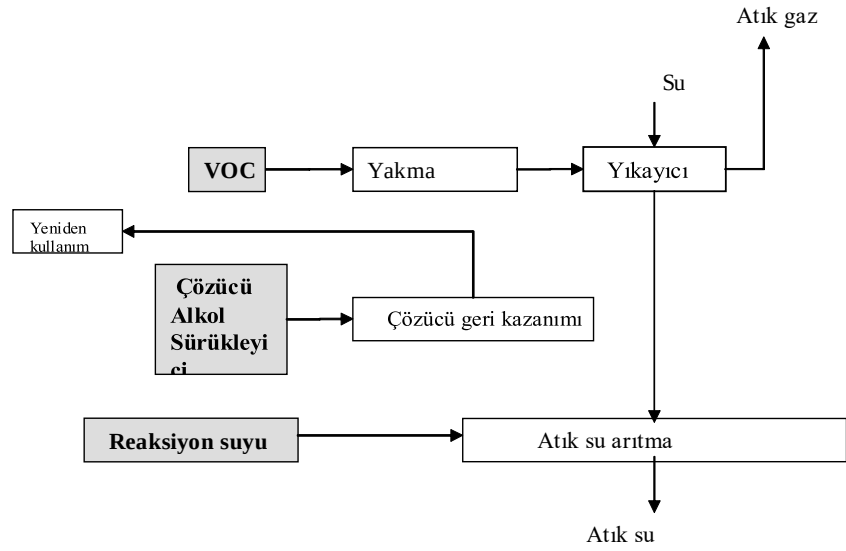
Şekil 2.15: Esterleştirme için tipik işlem sırası
Olası girdi malzemeleri (solda) ve ilgili atık akışları (gri arka plan)

Çevresel sorunlar

Tablo 2.12’de esterleştirmeden kaynaklanan atık su akışları için bazı örnek veriler yer almaktadır. Şekil 2.16’da, uygulanan azaltma teknikleri gösterilmektedir.

Atık su akışları	Özellikler		
Organik esterlerin biyolojik olarak yok edilebilirliği			
	BOİ ₅ mg/l	7 gün sonra ÇOK eliminasyonu (Statik test) % olarak	Referans
Metil asetat	500	>95	[6, Ullmann, 2001]
Etil asetat	770	>90	
Vinil asetat	810	>90	
Butil asetat	1000	>95	
2-Metoksietil asetat	450	100	
2-Bütoksietil asetat	260	100	
2-(2-Bütoksietoksi)etil asetat	380	100	
Metilaseto asetat	940	100	
Etilaseto asetat	780	>90	
n-Bütil glikolat	570	93	
Metil krotonat	1050	>95	
Dimetilasetil süksinat	1100	>95	
Dietilasetil süksinat	1070	>95	
Dimetil maleat	20	100	
Monometil maleat	150	>95	
Dietil maleat	200	>90	
Dibütil maleat	630	99	
Di(2-etilheksil) maleat	1450	100	
Metil-3-amino benzoat	10	95	
Metil-4-hidroksi benzoat	1080	100	
Metil-4-hidroksifenil asetat	320	98	

Tablo 2.12: Esterleştirmeden kaynaklanan atık su akışları için örnek veriler



Şekil 2.16: Esterleştirmeden kaynaklanan atık akışları için uygulanan azaltma teknikleri

2.5.6 Halojenasyon

[6, Ullmann, 2001, 15, Köppke, 2000, 16, Winnacker ve Kuechler, 1982, 18, CEFIC, 2003]

Halojenasyonlardan kaynaklanan çevre sorunları ve atık akışlarının arıtımı için ayrıca Bölüm 4.3.2.5'e bakınız.

Halojenasyon, kimyadaki en önemli ve çok yönlü proseslerden biridir. Farklı reaktivite ve brom, iyot ve florun daha yüksek fiyatlara sahip olması nedeniyle endüstriyel uygulamalarda klorinasyon hâkimdir.

Başta toluen ve ksilen bazlı aromatikler olmak üzere yan zincirli klorlu alkil aromatikler ve çekirdek halojenli aromatikler, boya, plastikler, eczacılık ürünleri, aroma ve kokular, pestisitler, katalizörler ve inhibitörler dahil hemen hemen her türden kimyasal ürünün üretiminde kimyasal ara ürünler olarak kullanılmaları nedeniyle organik ince kimyada istisnai bir yere sahiptir.

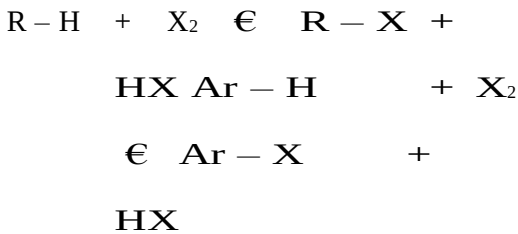
Brominasyon, antrakinon kimyasında ve organik alev geciktiricilerin üretiminde önemli bir prosestir.

Ağır halojenli aromatik hidrokarbonlar

Özellikle aşırı derecede klorlu benzenler, toluenler ve bifenillerin çevresel kalıcılığının bir sonucu olarak, son yıllarda bu tür kimyasallara, üretim ve kullanımlarındaki yasaklar, kısıtlamalar ve atık bertarafını düzenleyen mevzuat gibi sert önlemler uygulanmaktadır. Klorinasyon prosesinin olası yan reaksiyonları, poliklorlu bifeniller veya heksaklorobenzen oluşumuna neden olabilir. Klor içeren aromatiklerin yanması poliklorodibenzo dioksinler/-furanların (PCDD/PCDF) oluşumuna yol açabilir.

Kimyasal reaksiyon

Bu kimyasallar, aromatik çekirdeğin ikamelerinde ve alifatların ikamesinde endüstriyel ölçekte büyük önem taşımaktadır. Her iki durumda da hidrojen, halojen (X) ile değiştirilir ve ilgili hidrojen halojenür oluşturulur:



Her iki reaksiyon da ekzotermiktir, ancak alifat ikamesi, ultraviyole ışıyla (cıva buharlı lambalarla ışınlama) başlatılan radikal bir zincir mekanizmasını takip ederken, aromatik çekirdeğin halojenasyonu, Friedel-Crafts katalizörleri (yani, FeCl₃, AlCl₃ gibi Lewis asitleri) ile desteklenen elektrofilik bir mekanizmaya dayanır.

Genel olarak, farklı bir halojenasyon derecesine sahip bir izomer ve/veya bileşiklerden oluşan bir karışım elde edilir ve alternatif mekanizmaları izleyen yan reaksiyonlar tamamen bastırılmaz. Ürün karışımı aromatik/halojen oranına, reaksiyon koşullarına ve katalizör seçimine bağlıdır.

Günümüzde çok çeşitli organik ve sulu çözücüler kullanılmaktadır ve halojenasyonlar için özellikle tetraklorometan, tetrakloroetan, diklorobenzen ve triklorobenzen önerilmektedir [6, Ullmann, 2001].

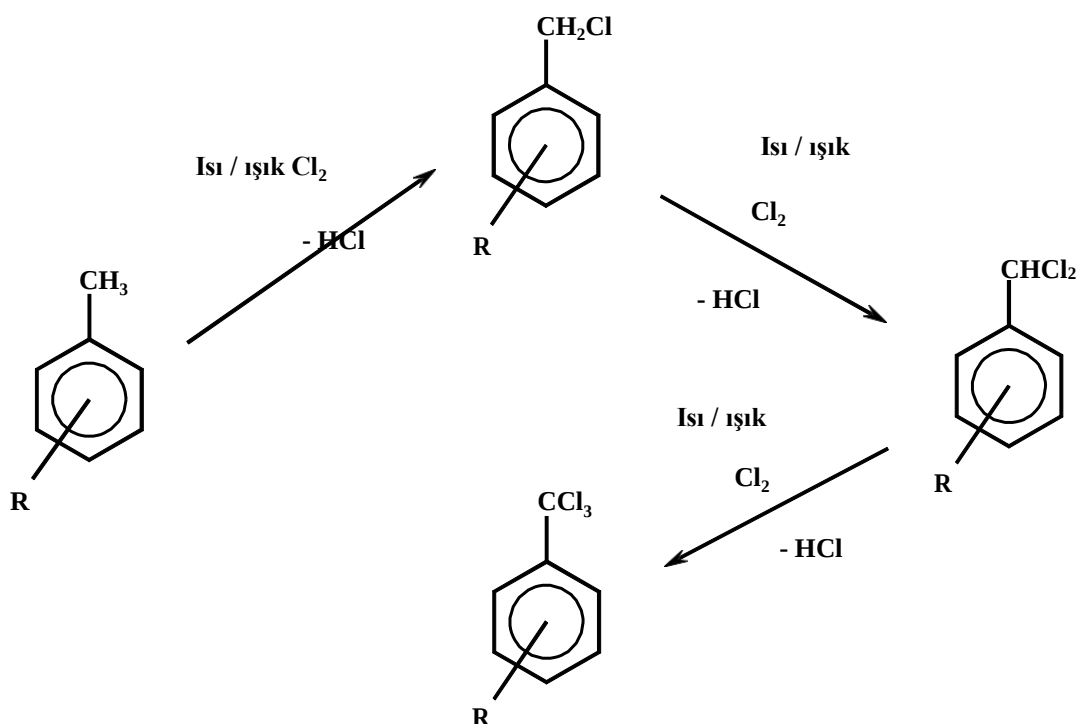
Brom, klor kullanılarak hidrojen bromürden yerinde üretilirse aromatik ikame reaksiyonlarında daha verimli kullanılır:



Diğer bir yaklaşım, yan ürün HBr'nin alkol ile reaksiyonu yoluyla ekonomik olarak yararlı bir alkil bromürü birlikte üretmek için çözücü olarak bir alkolün kullanılmasıdır. Elde edilen metil bromür, fumigant olarak geniş çapta pazarlanabileceğinden, metanol tercih edilen çözücüdür.

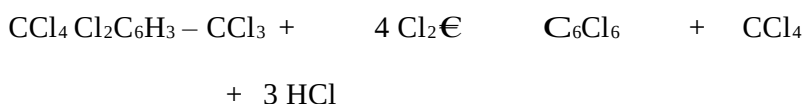
Toluenlerin yan zincir klorinasyonu

Yan zincir klorinasyonu, analog benzil klorürler, benzil diklorürler ve benzil triklorürler oluşturmak üzere özellikle tolüenlere uygulanır. Reaksiyon, radikal zincir mekanizmasını takip eder ve her klorinasyon adımında hidrojen klorür oluşumuna yol açar. Proses, üç ürünün bir karışımını oluşturur ve bu karışım esasen tolüen/klor oranına bağlıdır.



Şekil 2.17: Toluen türevlerinin yan zincir klorinasyonu

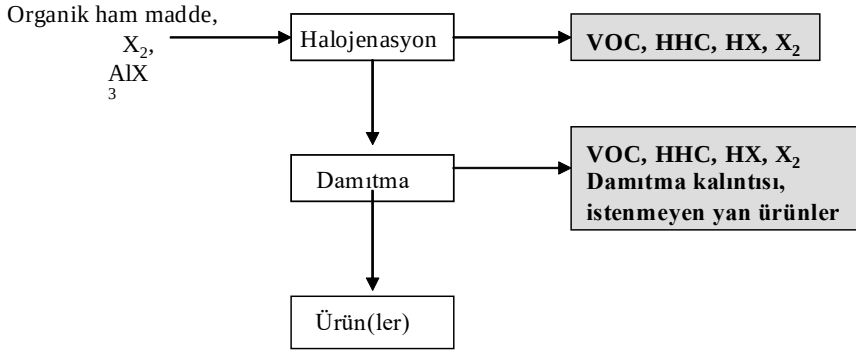
Olası yan reaksiyonlar, aşağıdaki denklemlerde gösterildiği gibi poliklorobifeniller veya heksaklorobenzen üretebilir:



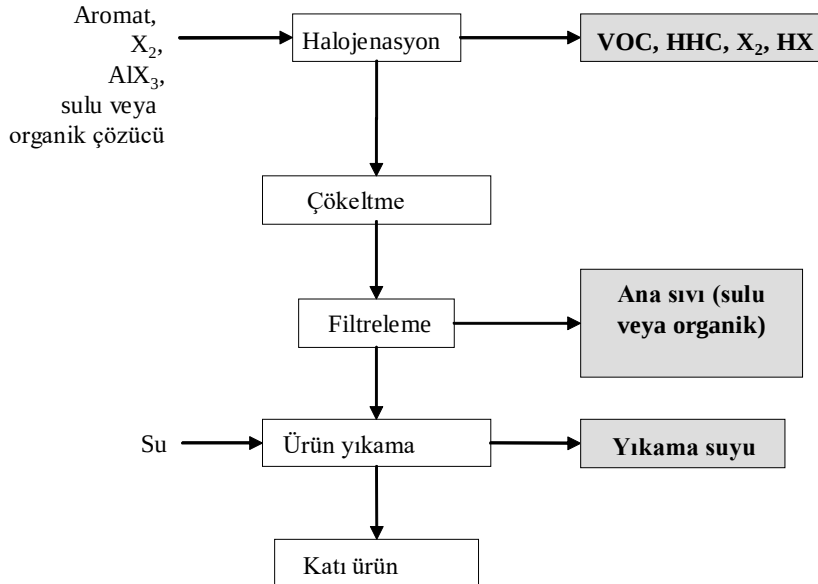
Genellikle sonraki adım, elde edilen ürünlerin alkalın veya asidik maddelerle analog benzaldehitler veya benzoil klorürlere kısmi hidrolizidir.

İşlemler

Şekil 2.18’de halojenasyon için damıtılabilir ürünlere kadar tipik işlem sırası gösterilmektedir. Şekil 2.19’da, ürünün halojenasyonla çökeltilmesi için tipik işlem sırası gösterilmektedir.



Şekil 2.18: Halojenasyon için damıtılabilir ürünlere kadar tipik işlem sırası Olası girdi malzemeleri (solda) ve ilgili atık akışları (gri arka plan)



Şekil 2.19: Ürünlerin çökeltmesiyle yapılan halojenasyon için tipik işlem sırası Olası girdi malzemeleri (solda) ve ilgili atık akışları (gri arka plan)

Tipik bir kesikli reaksiyonda halojen, karıştırılan aromatiğe veya karıştırılan aromatik çözeltisine eklenir. Reaktör malzemesi, reaktanlara ve seçilen reaksiyon mekanizmasına bağlıdır. Ekzotermik reaksiyon, reaktör soğutma sisteminin soğutma kapasitesine bağlı olan halojen ekleme oranı ile kontrol edilir. Sıcaklık profili seçimi, aromatik maddenin reaktivitesine bağlıdır. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra, azotla gazdan arındırma gerçekleştirilir. Ürün damıtılır veya çökeltilir (örneğin soğutmayla veya su ilavesiyle) ve elde edilen bulamaç süzülür, yıkanır ve kurutulur.

Yan zincir klorinasyonlarının çoğu, emaye veya camdan yapılmış kabarcık kolonlu reaktörlerde (örneğin döngülü tip) kesintisiz veya kesintili olarak gerçekleştirilir. Reaktör başlangıç malzemesi ile doldurulur, en az 80 °C'ye ısıtılır ve istenen klorinasyon derecesine ulaşılan kadar klor verilir. Reaksiyon, N₂'nin eklenmesiyle durdurulur. Farklı derecelerde klorinasyon ürünleri, doğrudan pazarlanmak üzere damıtma yoluyla ayrılır, ilgili benzaldehitleri veya benzoik asitleri/benzoil klorürleri oluşturmak üzere hidrolize edilir veya ek klorinasyon için kullanılır.

2.5.7 Nitrasyon

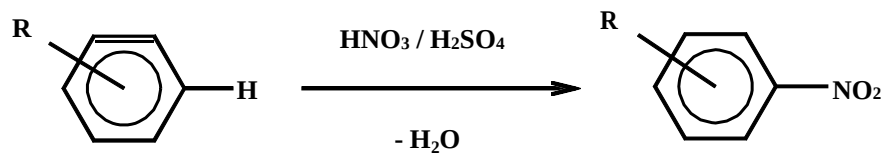
[6, Ullmann, 2001, 15, Köppke, 2000, 16, Winnacker ve Kuechler, 1982, 18, CEFIC, 2003, 46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]

Çevre sorunları ve atık akışlarının arıtımı için ayrıca Bölüm 4.3.2.6'ya bakınız.

Sıvı faz nitrasyonu, yaygın yüksek patlayıcıların üretiminde baskın bir adımdır ve boyalar, zirai kimyasallar, eczacılık ürünleri veya diğer ince kimyasallar için çok çeşitli aromatik ara ürünlerin üretimi açısından önemlidir. Tipik bir nitrasyon reaksiyonu oldukça ekzotermik olduğundan, güvenli bir reaksiyon modu için, reaktanların birikmesini önleyen önlemlerle birlikte dozaj kontrollü bir proses gereklidir. Tipik nitroaromatik üretimi, toplam maliyetin %80'inden fazlasının ham madde maliyeti olduğu yüksek verimli proseslere dayanır. Tüm verimli nitrasyon proseslerinin ayrılmaz gereklilikleri, sülfürik asit rejenerasyonu ve izomer kontrolü ve ayırımıdır. Önemli naftalin mono ve disülfonik asitlerin nitrasyonu genellikle oluşan sülfonatlı kütle ile gerçekleştirilir. Tipik ham maddeler arasında, atık su akışlarının AOX yüküne katkıda bulunabilen halojenli aromatikler bulunur.

Kimyasal reaksiyon

Nitrasyon, bir hidrojen atomunun elektrofilik ikamesi ile bir veya daha fazla nitro grubunun aromatik bir sisteme geri döndürülemez şekilde katılmasıdır. Nitrat oluşturmak üzere O-nitrasyon ve nitramin oluşturmak üzere N-nitrasyon aromatik bileşikler için çok daha az önemlidir, ancak patlayıcıların üretimi için uygundur.



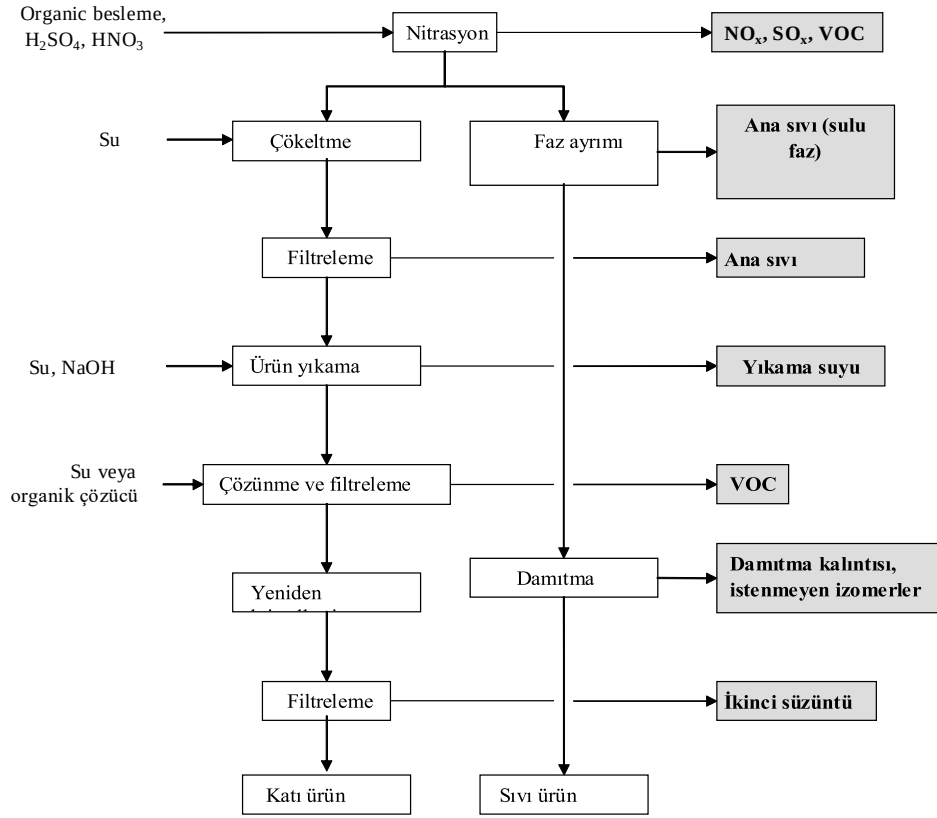
Şekil 2.20: Aromatik bir bileşiğin nitrasyonu

Nitrasyon normalde nitrik ve sülfürik asitlerin bir karışımı (karışık asit) ve bazen de nitrik asit ile sıvı faz reaksiyonunda gerçekleştirilir. Tipik bir karışık asit (örneğin mononitrasyon için), %20 nitrik asit, %60 sülfürik asit ve %20 sudan oluşur (20/60/20 karışık asit olarak ifade edilir). Gerekli izomerin oluşumunu en üst düzeye çıkarmak için karışık asidin gücü ve sıcaklık değiştirilebilir. Daha güçlü karışık asit ve daha yüksek sıcaklık, oksidatif yan reaksiyonlara yol açar. Önemli bir yan reaksiyon fenolik yan ürünlere yol açar.

İşlemler

Şekil 2.21'de, aromatik bileşiklerin nitrasyonu için tipik bir işlem dizisi, olası girdi malzemeleri ve ilgili atık akışları gösterilmektedir. Reaksiyon, dökme demir, paslanmaz çelik veya emaye kaplı yumuşak çelik reaktörlerde gerçekleştirilir. Sıcaklıklar normalde 25 ila 100 °C arasında değişir. Alt tabaka, sülfürik asit fazında çözünür ve ardından karışık asit eklenir. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra parti, iki fazlı bir seyreltilmiş asit ve bir organik ürün fazı karışımı oluşturmak şekilde suya aktarılır.

Faz ayırımından sonra sıvı ürünler damıtma ile saflaştırılır. Geri kalan asit fazı, organik bileşikler geri kazanmak için besleme materyali ile özütlenabilir. Katı ürünler kristalleştirilir (gerektiğinde soğuk su ilavesiyle). Ham nitroaromatik, asitleri ve fenolik yan ürünleri uzaklaştırmak için su ve seyreltilmiş NaOH ile yıkanır. Kalite gereksinimlerine bağlı olarak, su veya organik çözücünden yeniden kristalleştirme yapılması gerekli olabilir. İzomer ayırma işlemi, kristalleştirme, yıkama veya damıtma aşamaları içinde gerçekleştirilir.

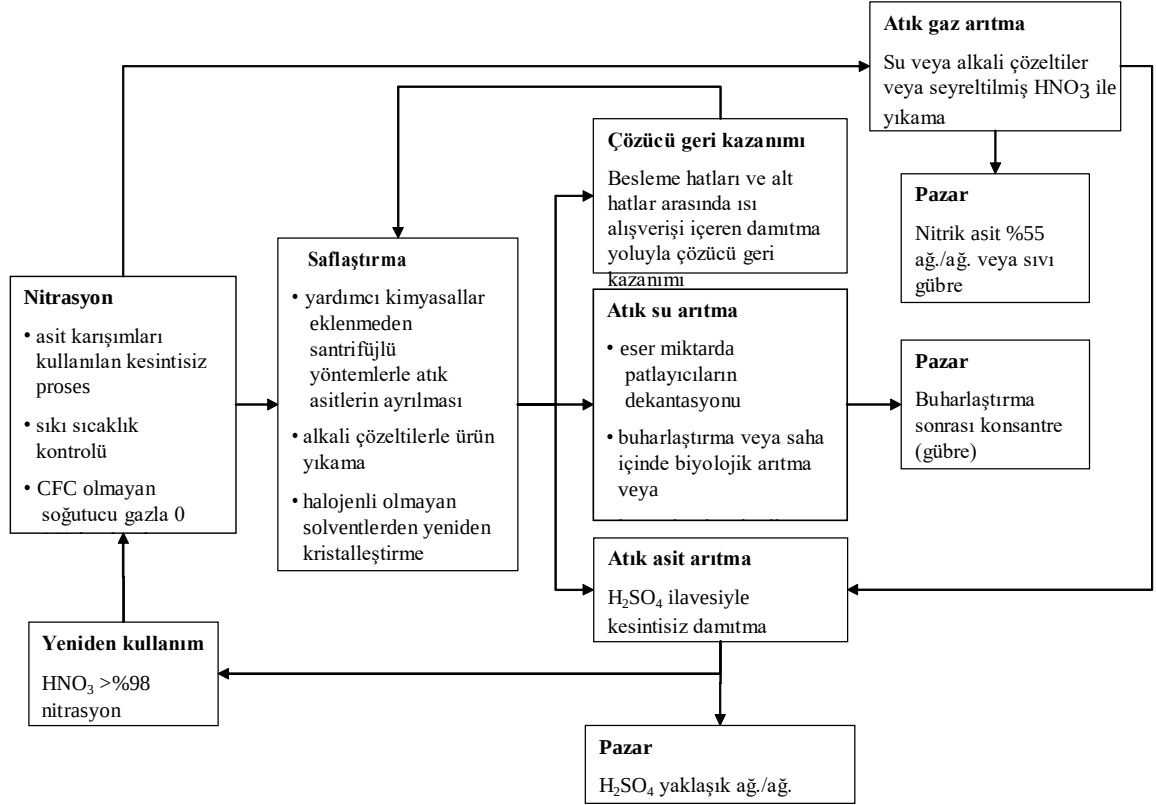


Şekil 2.21: Nitrasyon için tipik işlem sırası
Olası girdi malzemeleri (solda) ve ilgili atık akışları (gri arka plan)

2.5.8 Nitratlı alkollerin imalatı

[46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003], *026E,I*

Şekil 2.22’de, nitratlı alkollerin (örneğin nitroglikol veya nitroselüloz) imalatı için tipik bir düzenek gösterilmektedir.



Şekil 2.22: Nitratlı alkollerin imalatı için tipik düzenek

Atık patlayıcılar

Dekantörlerde ve tesislerin temizliğinde atık patlayıcılar elde edilmektedir. Üretim ekipmanlarının arızası sırasında da bazı atık patlayıcılar üretilebilir. Diğer patlayıcı atıklar, müşteriler için yararlı olmayan eski ürünlerden gelir. Her türlü atık patlayıcı uygun kaplarda paketlenir ve daha sonra yetkili tesislerde açık havada yakılarak veya açık patlatma yapılarak itina ile imha edilir. Atık patlayıcıların yakılması işlemi, külleri toplamak ve bir atık arıtma yüklenicisi tarafından bertaraf edilmesini sağlamak için ikincil çevrelemeli arıtma bölgelerinde gerçekleştirilir.

2.5.9 İnorganik maddelerle oksidasyon

[6, Ullmann, 2001, 16, Winnacker ve Kuechler, 1982, 43, Chimia, 2000, 44, Hörsch, 2003]

Moleküler oksijen ile reaksiyonların genellikle önemli ölçüde daha az seçici olması ve genellikle çok daha yüksek yatırım gerektirmesi ve dolayısıyla ürüne bağlı olarak yılda yaklaşık 10000 tonun üzerindeki kapasiteler için ekonomik olarak değerli olması nedeniyle inorganik maddelerle kimyasal oksidasyon hala endüstriyel olarak önemlidir.

Genel bakış

Tablo 2.13'te, uygun bir oksidasyon maddesi seçiminde önemli olan ana hususlara, ilgili yan ürünlere ve diğer bazı özelliklere genel bir bakış sunulmaktadır. CrO_3 ve MnO_2 için, madde yan ürünleri genellikle rejenere edilir [99, D2 açıklamaları, 2005].

Madde	Hedef moleküller	Madde yan ürünü	Tipik çözücüler/ diğer hususlar
CrO_3 "Kromik asit"	Benzoik asitler, benzaldehitler	Cr_2O_3	Asetik asit, asetik anhidritler
KMnO_4	Benzoik asitler, benzaldehitler	MnO_2	
MnO_2	Benzaldehitler	Mn^{2+}	Sulu H_2SO_4
HNO_3	Benzoik asitler	NO_x	NO 'nun HNO_3 'e oksijen ile yerinde rejenerasyonu
NaOCl	Stilbenler	NaCl	
Cl_2	Sülfonlar, sülfoklorürler, kloranil	HCl	

Tablo 2.13: İnorganik maddelerle oksidasyonlara genel bakış

Çevresel sorunlar

Tablo 2.14'te oksidasyonlardan kaynaklanan atık akışları için bazı örnek veriler verilmiştir. Başlıca çevresel sorunlar şunlardır:

- muhtemelen VOC, NO_x veya HCl içeren egzoz gazları
- ağır metaller içeren katı madde yan ürünü
- muhtemelen yüksek miktarda organik yan ürün ve ağır metaller içeren ana sıvılar ve Cl_2 veya NaOCl kullanıldığında yüksek AOX yükleri.

Atık akışı	Özellikler
3-pikolinin kromik asit ile oksidasyonu [43, Chimia, 2000]	
İnorganik katı kalıntılar	Her bir ton ürün başına 1,7 ila 2,0 ton Cr_2O_3
3-pikolinin KMnO_4 ile oksidasyonu [43, Chimia, 2000]	
İnorganik katı kalıntılar	Her bir ton ürün başına 4,0 ton MnO_2
4,4'dinitrostilben – 2,2'disülfonik asit imalatı [44, Hörsch, 2003]	
Ana sıvılar	KOİ: 28400 mg/l AOX: 230 mg/l BOİ ₂₈ /KOİ: 0,04

Tablo 2.14: Oksidasyonlardan kaynaklanan atık akışları için örnek veriler

2.5.10 Fosgenasyon

[45, Senet, 1997]

Zirai kimyasallar, eczacılık ürünleri, boyar maddeler ve polimerizasyon başlatıcıların üretiminde her yıl yaklaşık 300000 ton fosgen kullanılmaktadır. Fosgen genellikle bir karbonil işlevinin katılması için bir yapı taşı olarak veya bir ajan olarak (örneğin klorinasyon veya dehidrojenasyon için) kullanılır.

Kimyasal reaksiyon

Fosgenasyon, koşullara bağlı olarak nükleofilik veya Friedel-Crafts ile ilgili bir mekanizmayı takip eder:



Bir klorinasyon veya hidrojen giderme maddesi olarak kullanımı ayrıca stokiyometrik miktarlarda CO₂ oluşumunu içerir.

İşlemler

Fosgenasyon reaksiyonları doğası gereği çeşitli olduğundan, bunları gerçekleştirmenin standart bir yöntemi yoktur. Bu nedenle, her bir bileşiğin üretimi, kimyasal, mühendislikle ilgili ve ekonomik faktörler değerlendirilerek ayrı ayrı ele alınır.

Güvenlik sorunları

Fosgenasyon reaksiyonunun ana güvenlik sorunu, fosgenin yüksek toksisitesi ile ilgilidir. Tablo 2.15'te, fosgen diğer bazı toksik gazlarla karşılaştırılmaktadır.

Gaz	Koku tanımlama	L(CT) 0 – 30 dk maruz kalma
		ppm
Fosgen	1,5	10
Klor	1	873
Karbonmonoksit	Hayır	4000
Amonyak	5	30000

Tablo 2.15: Bazı toksik gazların karşılaştırılması

Bu yüksek toksisite özelliklerinden dolayı, bir sahada endüstriyel ölçekte fosgenin taşınması ve depolanması kesinlikle büyük bir tehlike olarak ele alınmalıdır ve bu tür sahalar, işlenen fosgen miktarına bağlı olarak tehlikeli maddeler içeren büyük kaza tehlikelerinin kontrolü hakkında 96/82/EC sayılı Konsey Yönergesi (son değişiklik 2003/105/EC sayılı Yönerge ile yapılmıştır) kapsamına girebilir. Bu nedenle, uzmanlaşmış şirketlerde özel sentez bu alanda yaygın bir uygulamadır.

Fosgenin kullanımından kaynaklanan riskleri sınırlamaya yönelik önlemler için Bölüm 4.2.30'a bakınız.

2.5.11 Aromatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi

[6, Ullmann, 2001, 16, Winnacker ve Kuechler, 1982, 19, Booth, 1988]

Çevre sorunları ve atık akışlarının arıtımı için ayrıca Bölüm 4.3.2.7'ye bakınız.

Endüstriyel olarak en önemli indirgeme proseslerinden biri, aromatik bir nitro veya dinitro bileşiğinin bir arilamin veya arilen diamine dönüştürülmesidir. Aromatik aminler, başta azo boyaları, pigmentler ve optik parlaticılar olmak üzere boya ara ürünleri olarak, fotoğrafçılık kimyasalları, eczacılık ürünleri ve zirai kimyasalları için ara ürünler olarak, poliüretanlar için izosiyanatlar yoluyla polimerlerde ve ayrıca antioksidanlar olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. İndirgeme yöntemleri arasında üç tanesi organik ince kimyada büyük öneme sahiptir:

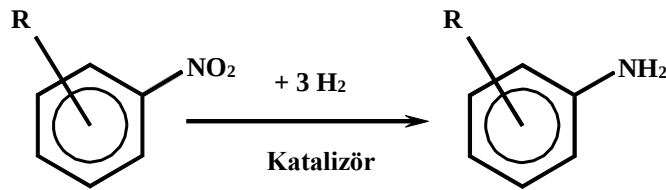
- evrensel uygulanabilirliği nedeniyle endüstriyel olarak son derece önemli olan katalitik hidrojenasyon; çoğu proses katalitik hidrojenasyon ile başarılı bir şekilde gerçekleştirilebilir
- klasik yöntem olan demir ile Béchamp ve Brinmeyr indirgemesi
- dinitro bileşiklerden nitroaminlerin üretimi, nitrofenollerin indirgenmesi, nitroantrakinonların indirgenmesi ve ilgili nitroazo türevlerinden aminoazo bileşiklerinin üretimi gibi özel durumlarda seçici yöntem olan alkali sülfür indirgeme.

Her üç yöntem de halojenli nitro bileşiklere uygulanır ve bu nedenle atık su akışlarındaki AOX yüklerine katkıda bulunabilir.

2.5.11.1 Hidrojen ile katalitik indirgeme

Kimyasal reaksiyon

Nitro bileşiklerinin katalitik indirgenmesi çok ekzotermiktir. Bu tehlikeleri azaltmak için nitro bileşiğinin konsantrasyonu, hidrojenin miktarı ve kısmi basıncı, sıcaklık ve katalizörün aktivitesi kontrol edilir.



Şekil 2.23: Aromatik nitro bileşiklerinin katalitik indirgenmesi

Çoğu aromatik nitro bileşiği sıvı fazda hidrojenlenir. Bu durumda, basınç ve sıcaklık bağımsız olarak değiştirilebilir. Sıcaklık, 170 – 200 °C'nin üzerinde meydana gelen aromatik halkanın hidrojenasyon reaksiyonu ile sınırlıdır.

Normal olarak, indirgeme 100 – 170 °C'de gerçekleştirilir. Hassas bileşikler, daha düşük sıcaklıklarda (20 – 70 °C) veya daha düşük basınçlarda (1 – 50 bar) hidrojenlenir. Normalde 1 – 50 bar basınç değerleri kullanılır.

Proses tehlikeleri

Nitro bileşiklerinin katalitik indirgenmesi çok ekzotermiktir. Bu ısı düzgün bir şekilde dağıtılmazsa, özellikle nitro bileşiğinin termal ayrışması meydana gelirse veya kloro-nitro bileşiklerinde olduğu gibi yoğunlaşma reaksiyonları başlatılırsa, parçalanma ve hatta patlamalar meydana gelebilir. Aromatik polinitro bileşiklerinin sıvı fazda çözücüler olmadan endüstriyel hidrojenasyonu özellikle önlem gerektirir. Bu tehlikeleri azaltmak için nitro bileşiğinin konsantrasyonu, hidrojenin miktarı ve kısmi basıncı, sıcaklık ve katalizörün aktivitesi kontrol edilir. Nitro bileşiği sürekli olarak küçük miktarlarda eklenerek konsantrasyonu %2'nin altında tutulur. Reaksiyonun ısını sürekli buharlaştırma yoluyla uzaklaştırmak ve katalizörün aktivitesini yavaşlatmak için deiyonize su eklenir.

Tercih edilen çözücüler metanol ve 2-propanoldür ve ayrıca dioksan, tetrahidrofuran ve N-metilpirolidon da kullanılır. Toluen gibi suyla karışmayan bir çözücü ile hidrojenasyonda, katalizörün aktivitesini korumak için çözücü içermeyen hidrojenasyonda olduğu gibi su uzaklaştırılmalıdır. Amin suda iyi bir çözünürlüğe sahipse, çözücü olarak su kullanılır. Nitro bileşiğinin, nitrokarbonik veya sülfonik asitler gibi alkalilerle suda çözünür tuzlar oluşturduğu durumlarda da su kullanılabilir. Uygulamada, nispeten düşük maliyetleri nedeniyle saf metal katalizörler olarak yalnızca Raney nikeli, Raney nikel-demiri, Raney kobaltı ve Raney bakır kullanılır. Pt ve Pd gibi değerli metal katalizörler genellikle odun kömürü, silika, alüminyum oksit veya alkali toprak karbonatlar gibi geniş yüzeylere sahip destek materyali üzerinde ağırlıkça %0,5 – 5 konsantrasyonlarda kullanılır.

İşlemler

Aromatik aminlerin büyük çoğunluğu küçük yıllık miktarlarda (<500 ton) ve katalizör bulamaçları ile kesikli hidrojenasyon yoluyla üretilir. Reaksiyon, karıştırmalı, çelik veya paslanmaz çelik otoklavlarda veya döngü reaktörlerinde gerçekleştirilir. Döngü reaktörleri, daha fazla ısı ve kütle transferi ve daha yüksek reaksiyon seçiciliği, daha kısa parti çevrim süreleri ve daha yüksek ürün verimleri gösterir. Ayrıca, katalizör kullanımı genellikle daha düşüktür. Ekleme sırası, ilgili reaktanlara bağlıdır. Reaksiyon tamamlandığında reaksiyon kütlesi soğutulur ve katalizör süzülerek uzaklaştırılır.

2.5.11.2 Demir ile indirgeme**Kimyasal reaksiyon**

Nitro-aromatiklerin indirgenmesi, aşağıdaki denklemde gösterildiği gibi küçük miktarlarda asit (HCl, H₂SO₄, HCOOH, CH₃COOH) varlığında gerçekleştirilir:



Asit, demirin aktivasyonu için kullanılır. Hidrojenin sadece %2 - 3'ü asitten gelirken kalan %97 - 98'i sudan gelir.

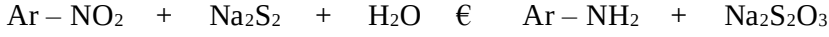
İşlemler

Normalde nitro-aromatik, demir/su/asit (demirden yaklaşık %15-50 fazla) karışımına genellikle organik bir çözücü (toluen, ksilol, alkoller) varlığında eklenir ve karışım geri akması için ısıtılır. Aromatik maddenin reaktivitesine bağlı olarak, başka ekleme sıralarının izlenmesi gerekli olabilir. Bazı durumlarda asit kullanılmaz (nötr demir indirgemesi). İndirgenmemiş fazla nitro bileşiğinin birikmesinden kaçınılmalı ve nihai karışımda hiç bulunmadığından emin olmak için test yapılmalıdır. Çözünür demiri çöktürmek için soda külü (susuz sodyum karbonat) ile bazikleştirmeden sonra, demir bileşikleri süzülerek uzaklaştırılır.

2.5.11.3 Alkali sülfür indirgemesi

Kimyasal reaksiyon

Alkali sülfür indirgemesi, katı stokiyometri olmaksızın aşağıdaki denkleme göre hafif ve seçici bir reaksiyondur:



Kullanımdaki diğer indirgeyici maddeler, aynı zamanda $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ oluşturan Na_2S veya NaSH 'dir. Gerekli sülfür miktarını azaltmak için kükürt eklenebilir.

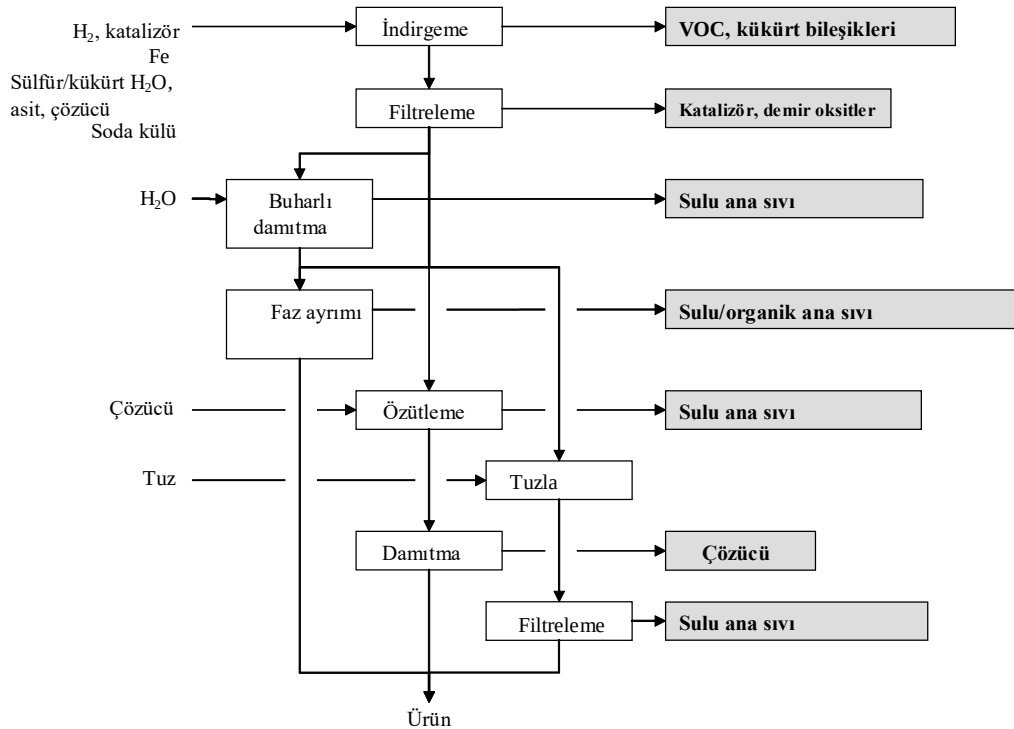
İşlemler

Nitro bileşiğinin çözeltisine veya emülsiyonuna seyreltik sulu sülfür eklenir. Sıcaklıklar (80 – 100 °C aralığında) ve konsantrasyonlar nitro-aromatığın reaktivitesine bağlıdır. Polinitro bileşiklerinin seçici indirgenmesi durumunda aşırı sülfür eklemekten kaçınılır.

2.5.11.4 Ürün saflaştırma

Şekil 2.24'te, aromatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi için tipik bir işlem dizisi, olası girdi malzemeleri ve ilgili atık akışları gösterilmektedir. Saflaştırma, elde edilen aminin özelliklerine bağlıdır. Yaygın olarak kullanılan yöntemler şunlardır:

- sıvı olarak ayırma
- soğutma ve tuzla çökeltme
- buharlı damıtma
- organik çözücü ile özütleme ve
- gerekirse pH ayarı.



Şekil 2.24: Bir aromatik nitro bileşiğinin indirgenmesi için tipik işlem sırası, olası girdi malzemeleri (solda) ve ilgili atık akışları (gri arka plan)

2.5.12 Sülfonasyon

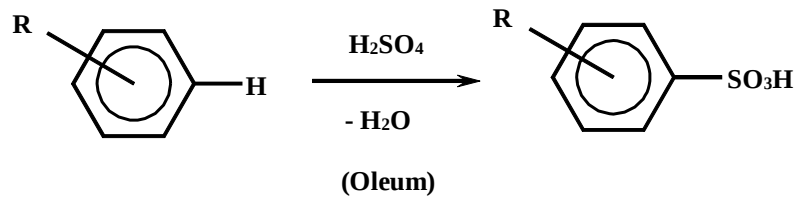
[6, Ullmann, 2001, 15, Köppke, 2000, 16, Winnacker ve Kuechler, 1982, 46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]

Çevre sorunları ve atık akışlarının arıtımı için ayrıca Bölüm 4.3.2.8'e bakınız.

Sülfonik asit grubunun aromatik bir sisteme doğrudan katılması, endüstriyel organik kimyadaki en önemli reaksiyonlardan biridir. Nispeten ılımlı koşullar altında yüksek verimler verir ve genellikle iyi tanımlanmış türev ürünlerle sonuçlanır. Arılsülfonik asitler esas olarak boyaların, insektisitlerin, ezecılık ürünlerinin, plastikleştiricilerin, optik parlaticıların vb. imalatında ara ürünler olarak kullanılır. Tipik ham maddeler arasında halojenli bileşikler de vardır; bu nedenle atık su akışlarının AOX yüküne katkıda bulunur.

Kimyasal reaksiyon

Sülfonasyon genellikle yaklaşık %50 ila %100'lük konsantre sülfürik asit ile veya oleum kullanılarak gerçekleştirilir. Elektrofilik aromatik ikamenin temel kuralları nedeniyle elde edilen ürün, hedef molekül ve izomerlerin bir karışımıdır. Reaksiyon tersinirdir ve verim ve izomer dağılımı reaksiyon koşullarına (örneğin sıcaklık, tioni klorür eklenmesi veya azeotrop damıtma yoluyla reaksiyon suyunun uzaklaştırılması) bağlıdır.



Şekil 2.25: Aromatik bir sistemin sülfonasyonu

Artan sıcaklık ve reaksiyon suyunun uzaklaştırılması da yan ürünler olarak sülfonların oluşumunu destekler. Reaktanlara (aromatik, H₂SO₄, oleum) ve sıcaklığa bağlı olarak, sülfürik asit veya kükürt trioksitin oksidatif etkileri istenmeyen oksidasyon reaksiyonlarına yol açabilir.

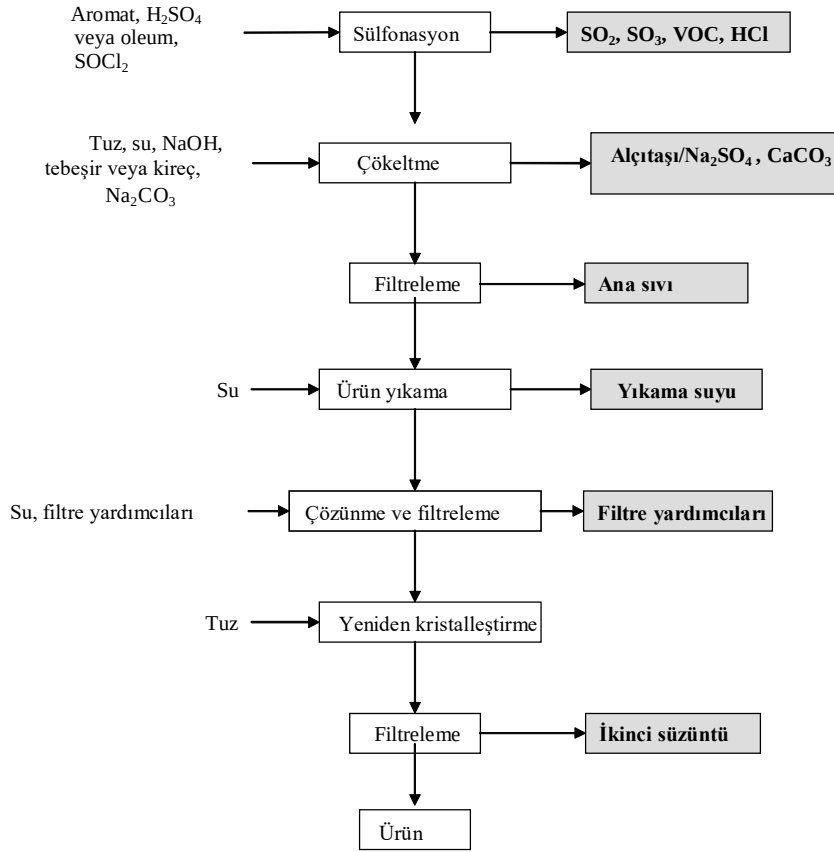
İşlemler

Şekil 2.26'da, sülfonasyon için tipik bir işlem sırası, olası girdi malzemeleri ve ilgili atık akışları gösterilmektedir. Reaksiyon, çelik döküm veya emaye kaplı çelik kaplarda yaklaşık 60 ila 90 °C'lik sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Sülfonasyon maddesi kaba beslenir, daha sonra aromatik bileşik eklenir ve reaksiyon, sıcaklık profilleri veya ölçüm yoluyla kontrol edilir.

Reaksiyonun tamamlanmasından sonra parti suya aktarılır ve bu da dönüştürülmemiş aromatik bileşiklerin açığa çıkmasına neden olur. Seyreltilmiş sülfonasyon kütlesi soğutulur ve serbest asit süzülerek ayrılır. Daha fazla saflaştırma için yeniden kristalleştirme yapılması gerekebilir.

Serbest asit çok çözünürse ve bu şekilde izolasyon mümkün değilse, aşağıdakiler gibi başka teknikler uygulanır:

- sodyum sülfat veya sodyum klorür kullanılarak tuzla çökeltme
- sıcaklık kontrollü kristalizasyon veya
- reaktif özütleme.



Şekil 2.26: Bir sülfonasyon için tipik işlem sırası
Olası girdi malzemeleri (solda) ve ilgili atık akışları (gri arka plan)

Reaktif özütleme prosesinde, dönüştürülmemiş sülfürik asit, arılsülfonik asidin uzun zincirli bir alifatik amin ile amonyum tuzuna dönüştürülmesi yoluyla geri kazanılır. Bu tuz, sıvı faz olarak sülfürik asitten ayrılır ve daha sonra sodyum hidroksit çözeltisi ile sodyum sülfonat çözeltisine ve amine dönüştürülür; amin de sıvı faz olarak ayrılabilir ve yeniden kullanılabilir. Bu şekilde, inorganik tuzlardan arındırılmış sülfonatlar elde edilir.

Diğer izolasyon yöntemleri, fazla sülfürik asidin kalsiyum karbonat veya sodyum hidroksit eklenerek nötrleştirilmesine dayanır. Bu, sıcak durumda uzaklaştırılan büyük miktarda sodyum sülfata veya alçıtaşına (“kireçlenme” veya “tebeşirlenme”) yol açar. Kireçlenmede, çözünmüş kalsiyum arılsülfonat soda ile işleme tabi tutulur ve çökelen kalsiyum karbonat süzülerek uzaklaştırılır. Süzüntü sodyum arılsülfonat içerir.

2.5.13 SO₃ ile sülfonasyon

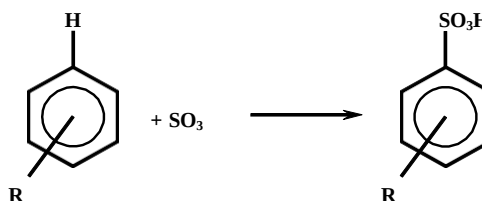
[15, Köppke, 2000]

Çevre sorunları ve atık akışlarının arıtımı için ayrıca Bölüm 4.3.2.9'a bakınız.

SO₃ ile sülfonasyon, daha yüksek miktarlarda üretilen daha az sayıda aromatik sülfonik asidin imalatında uygulanır.

Kimyasal reaksiyon

SO₃ ile sülfonasyon Şekil 2.27'de gösterilmektedir. Reaksiyon, reaksiyon suyu oluşumuna yol açmaz ve daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilirse daha yüksek seçicilik gösterir.



Şekil 2.27: SO₃ ile sülfonasyon

Yan reaksiyonlar:

- sülfonların oluşumu
- izomerlerin oluşumu
- oksidasyon yan ürünlerinin oluşumu.

Sıvı faz reaksiyonu olarak gerçekleştirilirse, halojenli bileşikler çözücü görevi görür (örneğin metilen klorür veya dikloroetan).

İşlemler

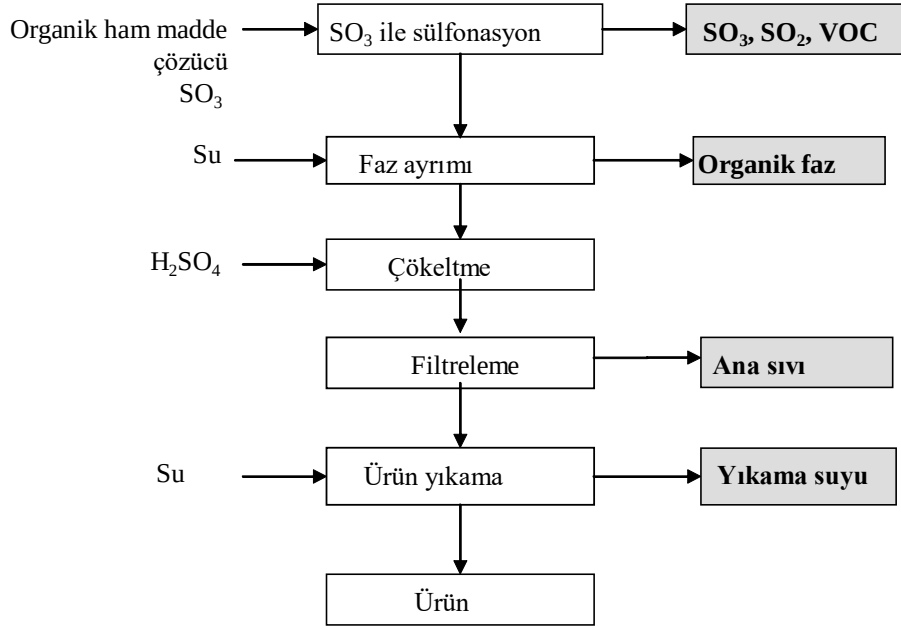
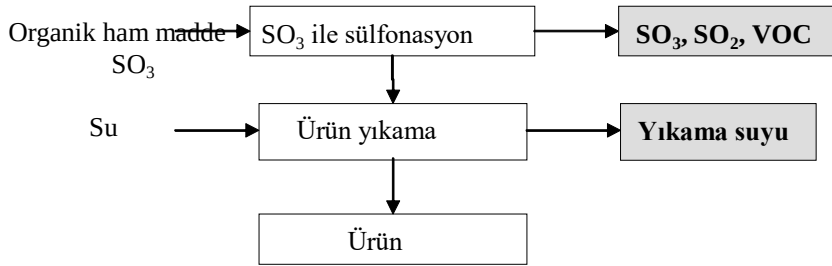
Şekil 2.28 ve Şekil 2.29'da, sıvı fazdaki reaksiyon ve gaz-sıvı reaksiyonundaki tipik işlem sıraları, olası girdiler ve ilgili atık akışları gösterilmektedir.

Sıvı faz reaksiyonu

Hem organik ham madde hem de SO₃ organik çözücüler (örneğin metilen klorür veya dikloroetan) içinde çözünür ve sürekli olarak reaktöre eklenir. Tamamlandığında, reaksiyon karışımı suya aktarılır ve soğutulur. Organik faz ayrılır ve ürün sulu fazdan soğutularak, sülfürik asit eklenerek ve ardından süzülerek çöktürülür.

Gaz-sıvı reaksiyonu

Yerel koşullara bağlı olarak, SO₃ gazı doğrudan bir sülfürik asit tesisinden elde edilir veya kükürtün yakılmasıyla üretilir. Reaksiyon genellikle düşen filmli reaktörlerde gerçekleştirilir. Çoğu durumda, ek saflaştırma adımlarını gerçekleştirmek gerekmez.

Şekil 2.28: Sıvı fazda SO₃ ile sülfonasyonŞekil 2.29: Gaz-sıvı reaksiyonunda SO₃ ile sülfonasyon

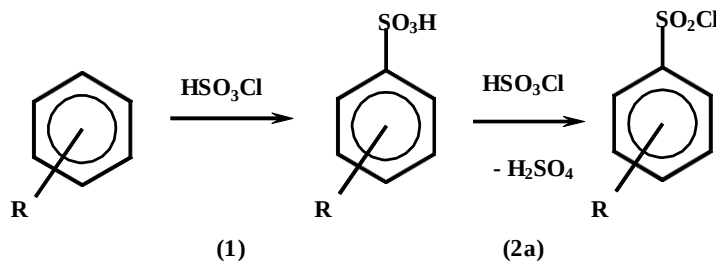
2.5.14 Klorosülfonik asit ile sülfoklorinasyon

[15, Köppke, 2000]

Sülfoklorlama, çeşitli ince kimyasallar için ara ürünler olarak işlev gören organik sülfoklorürlere yol açar (örneğin sülfonamidler, sülfono hidrazidler, sülfonik esterler, sülfonik asitler, sülfonlar ve tiyofenoller).

Kimyasal reaksiyon

Sülfoklorinasyon, aşağıda gösterildiği gibi iki aşamalı bir reaksiyonda gerçekleşir:



Şekil 2.30: Klorosülfonik asit ile sülfoklorinasyon

Adım (1), Bölüm 2.5.13'te açıklanan benzer bir sülfonasyonu ifade eder. Tersinir ikinci adım klorinasyondur ve genellikle fazla klorosülfonik asit ile gerçekleştirilir. Alternatif olarak, aşağıdaki denklemde gösterildiği gibi ikinci adım için tionil klorür kullanılabilir:



Yan reaksiyonlar:

- sülfon oluşumu (örneğin kloro benzen kullanılırsa %35)
- izomerlerin oluşumu
- diğer halojenasyon ürünlerinin oluşumu.

İşlemler

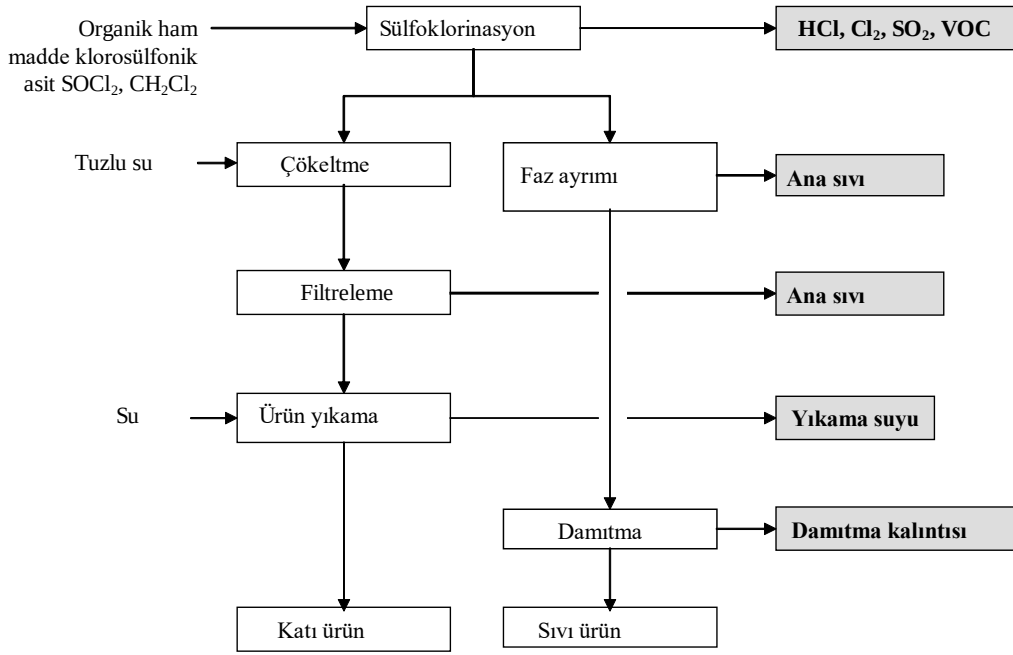
Şekil 2.31'de, sülfoklorinasyonda tipik bir işlem sırası gösterilmektedir.

Klorosülfonik asit, dökme çelik veya emaye çelik bir kaba konur ve aromatik bileşiğin mol olarak %10 - 25'i 25 - 30 °C'de karıştırılır. Bunun üzerine aromatik bileşiğin sülfonasyonu ve HCl oluşumu meydana gelir. Sülfonil klorürün ekzotermik oluşumu, reaktanların 50 - 80 °C'ye ısıtılmasıyla başlatılır.

İki sülfoklorür grubunu kolayca alan aromatik bileşikler (örneğin anisol) kullanıldığında, monoklorosülfonasyon, hesaplanan klorosülfonik asit miktarının sadece biraz fazlası ile düşük sıcaklıkta (0 °C) ve diklorometan gibi bir seyreltici varlığında gerçekleştirilir.

HCl gazının tek biçimde açığa çıkmasını sağlamak için sıcaklığın doğru bir şekilde kontrol edilmesi gerekir. Çalkalayıcıyı elektrik kesintisinden sonra yeniden başlatmak tehlikelidir ve kabın içindekilerin köpürmesine neden olabilir.

Ürün, reaksiyon kütlelerinin su üzerine boşaltılması ve eş zamanlı soğutma ile izole edilir. Sülfonil klorür ya çökelir ya da organik sıvı faz olarak ayrılır.



Şekil 2.31: Sülfoklorinasyon için tipik işlem sırası
Olası girdi malzemeleri (solda) ve ilgili atık akışları (gri arka plan)

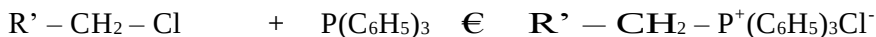
2.5.15 Wittig reaksiyonu

[6, Ullmann, 2001, 9, Christ, 1999], *003F*

Wittig reaksiyonu, vitamin, karotenoid, eczacılık ürünleri ve antibiyotik üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. *003F*, Wittig reaksiyonlarını geçmişte koku üretimi için kullanmıştır, ancak atık akışlarının zor idaresi nedeniyle artık kullanmamaktadır.

Kimyasal reaksiyon

Wittig reaksiyonu, üç adımda bir tane çift bağ oluşumuna yol açar: (1)



Deprotonasyon adımı (2), alkali metal karbonat veya aminler gibi bazların kullanılmasını gerektirir. Reaksiyon, alkoller veya DMF gibi organik çözücüler içinde veya sulu çözeltiler içinde gerçekleştirilir.

Hafif reaksiyon koşulları altında yüksek verimler elde edilir. Ancak, eş molar miktarlarda trifenilfosfin (TPP) kullanılmalıdır ve aktif olmayan trifenilfosfin oksit (TPPO) oluşur.

İşlemler

Wittig reaksiyonları doğası gereği çeşitli olduğundan, bunları gerçekleştirmenin standart bir yöntemi yoktur. Bu nedenle, her bir bileşiğin üretimi, kimyasal, mühendislikle ilgili ve ekonomik faktörler değerlendirilerek ayrı ayrı ele alınır.

2.5.16 Ağır metaller içeren prosesler

[1, Hunger, 2003, 6, Ullmann, 2001, 16, Winnacker ve Kuechler, 1982, 51, UBA, 2004],
018A,I, *015D,I,O,B*

Aşağıdaki durumlarda kimyasal sentezde ağır metaller yer alır:

- ham madde veya ürün ağır metaller içeriyorsa
- ağır metaller yardımcı maddeler olarak kullanılıyorsa (örneğin katalizörler, redoks ortakları).

Tablo 2.16, ağır metalleri içeren proseslerin türü hakkında fikir vermektedir.

	Metal	Çözücüler	Madd e
Şelatlı metaller oluşturmak için metalizasyon			
1:1 veya 1:2 azo boyaları oluşturmak için kompleksler	Krom Nikel Kobalt Bakır	Su Seyreltilmiş NaOH Formik asit Formamid	Cr ₂ O ₃ CrCl ₃ *6H ₂ O K ₂ Cr ₂ O ₇ *2H ₂ O/glikoz Cr format NaKCr salisilat CoSO ₄ *7H ₂ O/NaNO ₂ CuSO ₄ *5H ₂ O CuCl ₂
Birim prosesleri			
Oksidasyonlar	Manganez Krom Molibden		MnO ₂ CrO ₃
Redüksiyonlar	Çinko Bakır Cıva Kalay		Metal, metal klorürler
Hidrojenasyon	Nikel		Raney nikeli
Katalizörler			
	Nikel Bakır Kobalt Manganez Paladyum Platin Rutenyum Bizmut Titanyum Zirkonyum		Metaller, metal oksitler, metal klorürler veya asetatlar, karboniller

Tablo 2.16: Ağır metaller içeren tipik prosesler

Çevresel sorunlar

Tablo 2.17’de, ağır metalleri içeren proseslerden kaynaklanan atık akışlarına ilişkin bazı örnek veriler yer almaktadır.

Ağır metaller bozunmaz, ancak çamura adsorbe edilir (yüzeyine tutunur) veya AAT'den geçirilir. Arıtma çamurundaki ağır metal yükleri, bertaraf etme sorunlarına neden olur ve bu nedenle, artan bertaraf etme veya arıtma maliyetlerinin hesaba katılması gerekir.

Değerli metaller içeren katalizörler avantajlı bir şekilde geri dönüşüm firmalarına gönderilmelidir.

Seyreltmeyi ve çamur kontaminasyonunu/emisyonunu önlemek için uygulanan genel önlem, konsantre atık su akışlarının aşağıdaki yöntemlerle ön arıtmaya tabi tutulmasıdır:

- iyon değişimi
- çökeltme/filtreleme
- reaktif özütme.

Raney Ni ile katalitik indirgeme *018A,I*			
Filtreleme sonrası ana sıvı	Nikel	Parti başına 1,84 kg	0,92 mg/l ⁱ
ⁱ Ön arıtma olmadan toplam 2000 m ³ çıkış suyu elde edecek şekilde seyreltmeden sonra hesaplanan konsantrasyon			

Tablo 2.17: Ağır metalleri içeren proseslerden kaynaklanan atık akışı için örnek veriler

2.6 Fermantasyon

[2, Onken, 1996, 15, Köppke, 2000, 18, CEFIC, 2003, 25, Kruse, 2001]

"Fermantasyon" terimi, belirli bir ürünü üretmek için başta bakteriler veya maya, küf veya mantarlarda meydana gelen mikroorganizmalar olmak üzere canlı bir organizma veya enzimin neden olduğu kimyasal bir değişikliğin kullanıldığı proses işlemleri anlamına gelir. Endüstriyel mikrobiyolojik proseslerin çoğu, mikroorganizmaların halihazırda yürütmekte olduğu metabolik reaksiyonların geliştirmeleri veya modifikasyonlarıdır.

Fermantasyon uygulamaları arasında, U-laktam antibiyotiklerin, penisilinlerin ve sefalosporinlerin, tetrasiklinlerin ve ayrıca alkaloidlerin ve amino asitlerin üretimi veya modifikasyonu yer alır.

Antibiyotiklerin endüstriyel üretimi, antibiyotik üretim organizmaları için tarama yapılmasıyla başlar. Yeni bir antibiyotik üretim organizması, verimi ticari gelişim için kabul edilebilir seviyelere çıkarmak için genetik olarak modifiye edilebilir. Bu "Genetiği Değiştirilmiş Organizmalar" (GDO'lar), 90/219/EEC Yönergesi ve 90/220/EEC Yönergesi kapsamında özel önlemler alınmasını gerektirir ve EKÖK Yönergesindeki madde tanımının kapsamına girmez. Bunlar (istisnalar dışında) bertaraf edilmeden önce etkisiz hale getirilmelidir. Uygulamada, fermantasyon aşamasından sonraki üretim prosesi, üretim organizmasının çevrede hayatta kalamayacak şekilde yok olmasına neden olur. Bu sağlanamazsa, örneğin buharlı sterilizasyon veya kimyasal inaktivasyon gibi ayrı bir deaktivasyon adımı gerekli olabilir.

Fermantasyon teknolojisinde bazen patojenik mikroorganizmalar kullanılır.

2.6.1 İşlemler

Şekil 2.32'de, fermantasyon için tipik işlem sıraları, bazı olası girdi malzemeleri ve bunlarla ilişkili atık akışları gösterilmektedir.

Ham maddeler ve tohum aşaması

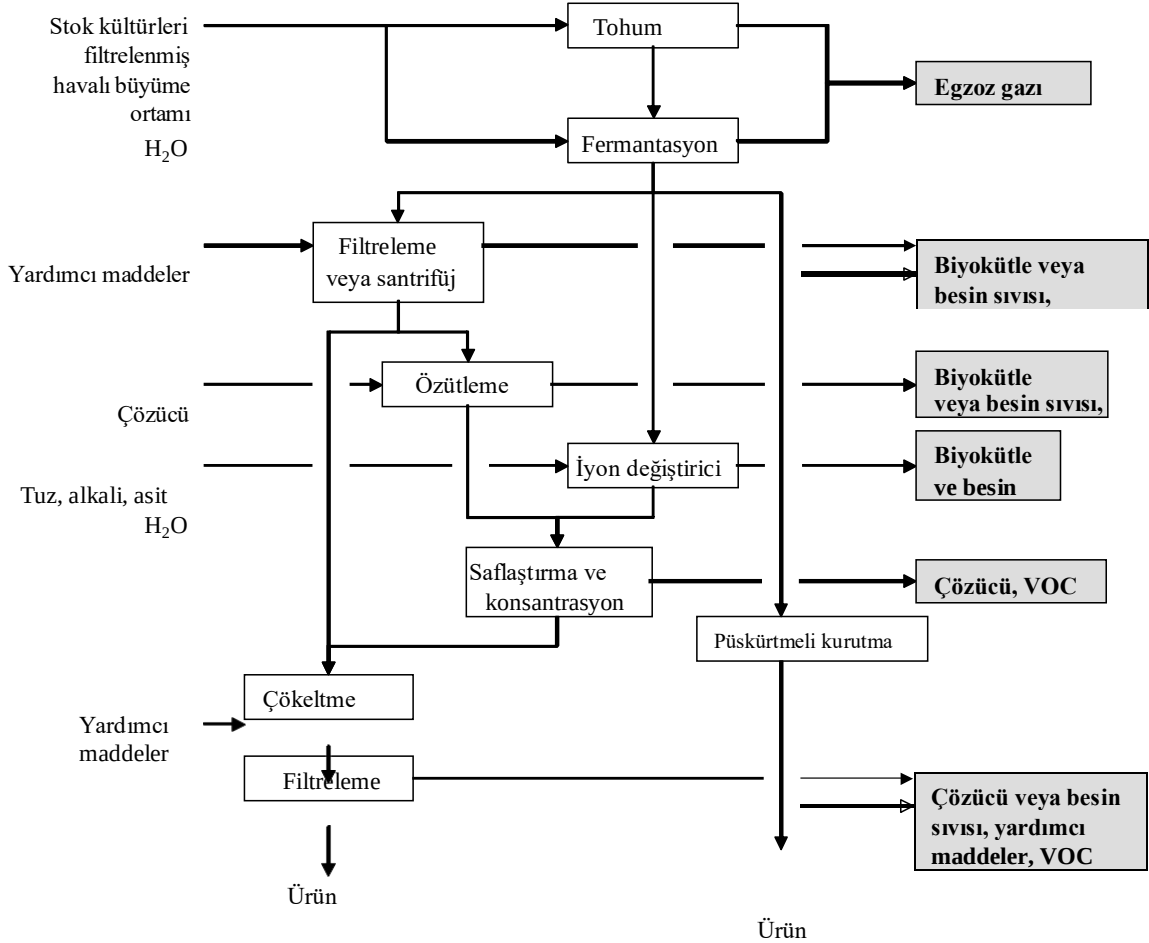
Antibiyotiklerin büyük ölçekli fermantasyonunda, son üretim aşamasına kadar "tohum aşamaları" olarak adlandırılan bir dizi aşama vardır. Tohum aşamalarının amacı, her zamankinden daha büyük ve daha güçlü bir mikroorganizma popülasyonu geliştirmektir ve bu aşamada herhangi bir antibiyotik üretmek için herhangi bir girişimde bulunulmaz. Her tohum aşaması, bir sonrakini aşlamak için kullanılır ve her bir tohum aşaması için proses süreleri genellikle son üretim aşamasından daha kısadır.

Erken tohum aşamaları bir laboratuvar ölçeğinde gerçekleştirilir ve daha sonra steril bir ortam içeren daha büyük fermantasyon kaplarını (birkaç m³ ila 50 m³ veya daha fazla) aşlamak için kullanılan başlangıç kültürlerinin hazırlanmasını içerir.

Fermantasyon prosesinde büyüme ortamı olarak kullanılan ham maddeler, mısır maserasyon sıvısı, kolza tohumu yağı ve nişasta hidrolizatı gibi toplu olarak depolanan sıvılardır. Bu tür ham maddeler uçucu değildir ve fermantasyon kaplarına aktarım ve döküm için gerekli özel bir önlem alınmaz. Bu malzemeler için toplu depolama tankları, aşırı doldurmayı önlemek için genellikle ikincil muhafaza ve yüksek seviye alarmlarıyla donatılır. Harmanlanacak diğer katı ham maddeler torbalardan alınıp kullanılır ve fermantasyon ortamına düşük dozlarla verilir. Harmanlama alanında, operatörlerin korunması için bir hava tahliye sistemi yer alır ve çekilen hava, atmosfere bırakılmadan önce bir toz yıkayıcıdan geçer. Alternatif olarak, harmanlama alanı, tozsuz ve dolayısıyla operatörler için tehlikeli olmayan kapalı sistemler olarak tasarlanır. Ekipmanlar ve yetiştirme ortamı 120 °C'nin üzerinde 20 dakika sterilize edilir.

Fermantasyon aşaması

Fermantasyon aşaması, karıştırmalı büyük bir fermentörde (birkaç m³'ten 200 m³'e veya daha fazlasına kadar) gerçekleştirilir ve havalandırılan ve kesikli besleme yapılan bir prosestir. Harmanlama ortamı, yalnızca sınırlı miktarda ek büyümeyi desteklemek üzere tasarlanmıştır ve fermentör içinde buharla sterilize edilir. Sterilizasyondan sonra son tohum aşamasında besin sıvısı ile aşılanır. Mikroorganizmanın büyümesi tam olarak kontrol edilecek ve koşullar antibiyotik üretimi için uygun hale getirilecek şekilde, fermantasyon sırasında sürekli olarak başka sterilize edilmiş besinler eklenir ("beslenir"). Proses sekiz güne kadar sürer.



Şekil 2.32: Fermantasyonlar ve sonraki saflaştırma işlemleri için tipik işlem sırası, olası girdi malzemeleri (solda) ve ilgili atık akışları (gri arka plan)

Ürün saflaştırma

Aşağıdaki saflaştırma adımları, ürünün özelliklerine ve konumuna bağlıdır. Ürünler, biyokütlenin besin sıvısından şu şekilde ayrılmasıyla elde edilir:

- filtreleme (geleneksel veya ultra-filtreleme) ve filtrelenmiş besin sıvısının bir organik çözücü ile özütlenmesi ve pH ayarlaması (örneğin penisilin G) veya biyokütlenin organik çözücüler (örneğin steroidler) ile özütlenmesi
- filtrasyon (geleneksel veya ultra-filtreleme) ve pH'ı ayarlayarak ve/veya yardımcı maddelerin (örneğin tetrasiklinler) eklenmesiyle filtrelenmiş besin sıvısından ürün çökeltme
- bir iyon değiştirici (alkaloidler, amino asitler) üzerinde filtrelenmemiş besin sıvısının pH ayarı ve işleme tabi tutulması
- filtrelenmemiş besin sıvısının doğrudan püskürtmeli kurutmaya tabi tutulması (örneğin yem endüstrisi amaçları için).

Hücre içi ürünler, özütlemeyi önce mekanik bir hücre yıkımı adımı uygulanmasını gerektirir.

Saflığı veya konsantrasyonu optimize etmek için başka adımlar da gerçekleştirilebilir. Yöntemlerin seçimi:

- buharlaştırma
- ultra-filtreleme
- kromatografi ve/veya iyon değişimi
- ters ozmoz.

Saflaştırmadan sonra ürün, geleneksel kristalleştirme ve kurutma ile elde edilir.

2.6.2 Çevre sorunları

Tablo 2.18’de, fermantasyonlardan kaynaklanan atık akışları için örnek veriler yer almaktadır. Fermantasyonlardan kaynaklanan atık su akışlarının örnekleri için bkz. Bölüm 4.3.2.11. Şekil 2.33’te, uygulanan azaltma teknikleri gösterilmektedir. Fermantasyon proseslerinden kaynaklanan başlıca atık akışları şunlardır:

- muhtemelen aktif farmasötik bileşenler ve muhtemelen filtreleme yardımcı maddeleri içeren biyokütle
- muhtemelen aktif farmasötik bileşenler ve çökeltme yardımcı maddeleri içeren filtrelenmiş besin sıvısı
- Tohum ve fermantasyon aşamalarından çıkan, besin sıvısı aerosolü içeren ve muhtemelen kötü kokulu olan egzoz gazı
- çözücü kullanımından kaynaklanan VOC
- büyük miktarlarda atık su akışları.

Biyokütle tehlikeli olarak sınıflandırılmışsa, aktivitesini %99,99'dan daha düşük bir düzeye indirmek için işlemden geçirilmelidir. İnaktivasyon, örneğin ısıyla, kimyasallarla veya 85 ila 90 °C sıcaklıklarda vakumlu buharlaştırıcıların uygulanmasıyla gerçekleştirilir. Alternatif olarak, tehlikeli biyokütle yakılır; bu durumda kabul edilebilir imha verimliliği elde etmek için yakma cihazının 1100 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ve en az iki saniyelik bekleme sürelerinde çalıştırılması gerekir. Biyokütle tehlikesiz olarak sınıflandırılmışsa, ulusal düzenlemelerde öngörülmediği sürece, genellikle deaktivasyon gerekli değildir.

Filtrelenmiş besin sıvısı genellikle biyolojik bir AAT'de artırılır.

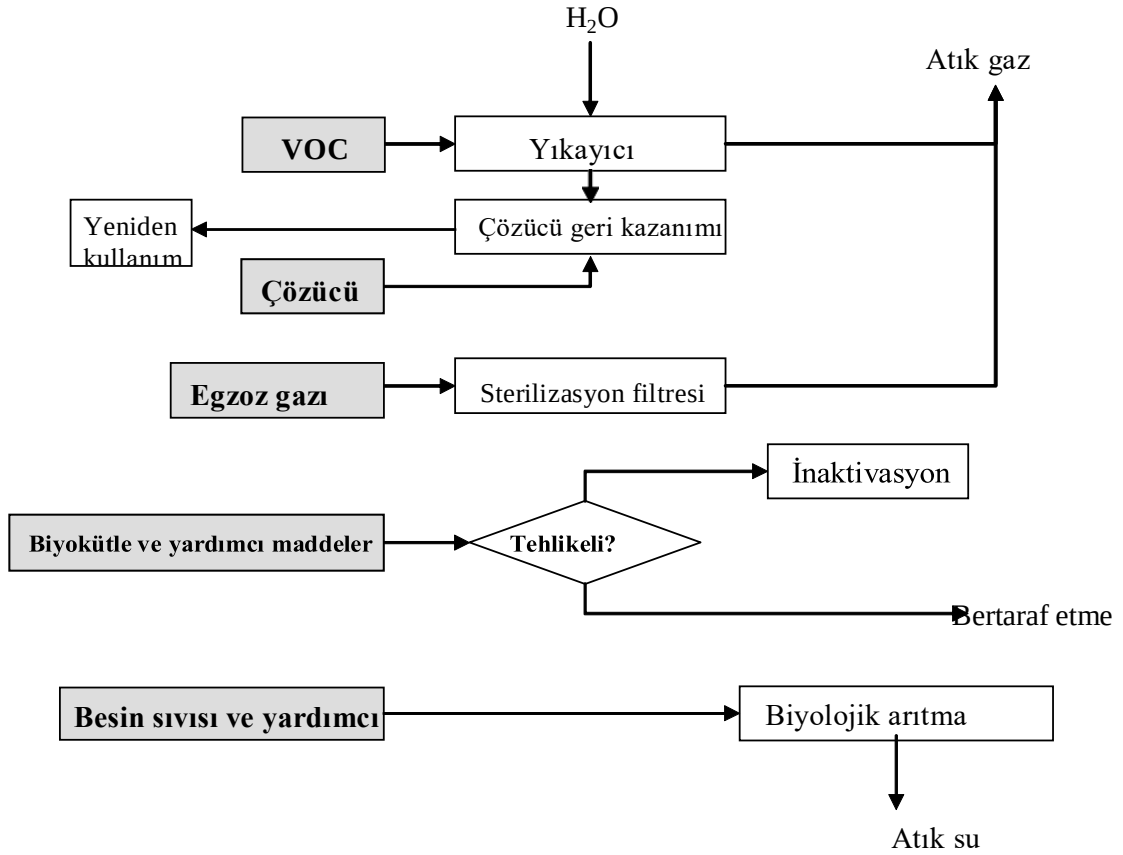
Tohum ve fermantasyon aşamalarından çıkan egzoz gazları, hac./hac. %1,5 ila 2,5 arasında karbondioksit ve filtre kullanılmadığında aerosol biçiminde eser miktarda besin sıvısı içerir. Besin sıvısının çıkışa sıçraması veya köpürmesi riski varsa, egzoz valfini otomatik olarak kapatmak veya köpük önleyici maddenin eklenmesini kontrol etmek için genellikle bir kap içi dedektör kullanılır. Her fermentör egzozu, bir akış yönü siklonu ile desteklenebilir. Uygun olduğunda, termal oksidasyon uygulanır.

Atık akışı	Özellikler
[15, Köppke, 2000]	
Egzoz gazı	Her bir m ³ sıvı faz ve dakika başına 0,5 ila 1 m ³

Tablo 2.18: Fermantasyondan kaynaklanan atık akışları için örnek veriler

Kötü kokulu fermentör emisyonları için hipoklorit ile veya karbon adsorpsiyonu veya biyolojik filtreler kullanılarak baca gazı yıkaması gerekli olabilir. Bu tekniklerde, kimyasal yıkayıcıların kullanımı, bertaraf edilmeden önce arıtma gerektiren kullanılmamış kimyasalların atılmasını gerektirecektir. Bu sistemler genellikle yüksek bakım maliyetlerine sahiptir. Karbon adsorpsiyonu, kabul edilebilir karbon ömrü sağlamak için yalnızca düşük kontaminant yükleri için uygundur ve ayrıca, özellikle sterilizasyon döngüsü sırasında fermentör egzozunun yüksek nemi, karbon üzerindeki adsorpsiyon sürecini etkileyebilir. Karbon adsorplayıcılar mekanik olarak basittir ve koku giderme için tutarlı bir şekilde yüksek performans sağlayabilir. Biyolojik filtreler nispeten düşük sermaye maliyetlerine sahip basit ekipmanlardır, ancak sterilizasyon döngüsü sırasında ortaya çıkan sıcak fermentör egzozunun 25 ila 35 °C arasına kadar soğutulması gerekir.

Kristalleştirme, filtreleme, kurutma ve harmanlama için kullanılan ekipmanlar, soğutulmuş bir sulu yıkayıcı aracılığıyla havalandırılır ve çözücü, yıkama sıvısından damıtma yoluyla uzaklaştırılır. Kullanılan çözücüler geri kazanılabilir ve yeniden kullanılabilir.



Şekil 2.33: Fermantasyondan kaynaklanan atık akışları için uygulanan azaltma teknikleri

2.7 İlişkili faaliyetler

2.7.1 Formülasyon

Kimyasal sentezden elde edilen birçok ürün (örneğin boyalar/pigmentler, biyositler/bitki sağlığı ürünleri veya patlayıcılar) formülasyonlar, karışımlar veya standartlaştırılmış süspansiyonlar halinde verilir.

Bu imalat tesisleri teknik olarak sentez birimine bağlanabilir ve muhtemelen aynı üretim operasyonları/parti işlemlerinin aynı ritmi ile bağlantılıdır ve aşağıdakiler gibi emisyonlara neden olabilir:

- artık çözücülerden kaynaklanan VOC'ler
- kullanım/taşımadan kaynaklanan partiküller
- durulama/temizlemeden kaynaklanan yıkama suyu
- ek ayırma işlemlerinden kaynaklanan atık su akışları.

Tablo 2.19'da, formülasyon faaliyetlerinden kaynaklanan atık akışlarına ilişkin bazı örnekler verilmiştir.

Atık akışı	Özellikler	
İtici gaz imalatından kaynaklanan egzoz gazı	VOC'ler	*063E* *064E*
Bir bitki sağlığı ürününün formülasyonundan kaynaklanan egzoz gazı	Aktif madde içeren toz	*058B*
Durulamadan kaynaklanan atık su akışları ve boyar maddelerin standardizasyonundan kaynaklanan CIP	%0,1 ürün kaybı	*060D,I*

Tablo 2.19: Formülasyon faaliyetlerinden kaynaklanan atık akışları için tipik örnekler

2.7.2 Doğal malzemelerden özütleme

[62, D1 açıklamaları, 2004], *065A,I*

Ayrıca bkz. Bölüm 4.1.5.1 "Sıvı CO₂ içeren doğal ürünlerden özütleme" ve Bölüm 4.1.5.2 "Karşı akımlı bant özütlemesi".

Özütleme, doğal kaynaklardan ham madde elde etmek için önemli bir prodestir. Tipik bir düzenekte, hedef madde (örneğin tanık asitler, alkaloidler, kinin tuzları, gıda katkı maddeleri, API'lar, API'ların üretiminde kullanılan ara maddeler, kozmetik katkı maddeleri) bir çözücü ile doğal malzemelerden (örneğin yapraklar, ağaç kabuğu, hayvan organları) özütlenir ve çözücünün damıtılmasıyla ek işlemler için hazırlanır.

Bitkisel materyallerin özütlenmesinde ulaşılan özütleme verimleri, proses tekniğine, bitki materyali kalitesine ve hedeflenen bileşiklere bağlı olarak %10 ila %0,1 arasında değişiklik gösterir veya hatta daha da düşük olabilir. Bu, nihai ürün miktarına kıyasla atık akışlarının miktarının önemli düzeyde olduğu anlamına gelir. Atık akışlarının miktarını azaltmak için özütleme verimini maksimize etmek (örneğin karşı akımlı bant özütlemesi kullanılarak) önemlidir.

Atık bitki malzemelerinin yeniden kullanımını en üst düzeye çıkarmak (örneğin kompostlama ve ardından toprak koşullandırıcı olarak kullanım yoluyla) için, klorsuz biyolojik olarak bozunabilir çözücülerle özütlemelerin araştırılması ve kullanılması önemlidir. Özütlenmiş fermentasyon besin sıvısı veya bitki atık malzemelerinin yem endüstrisinde yeniden kullanımı, zararlı bitki materyali kalıntıları veya artık API'lar nedeniyle çoğu zaman mümkün değildir.

Bitki atık malzemelerinin dolaylı olarak buharla ısıtma ve/veya buhar enjeksiyonu, çözücünün yoğunlaştırılması ve ardından çözücünün damıtmayla saflaştırılması yoluyla arıtılması sayesinde çözücü yeniden kullanılır. Akış yönündeki arıtmadan kaynaklanan atık su (örneğin sıvı-sıvı özütlemesi ve faz transferi ile), çözünür makro-moleküler bitki materyalleri (ligninler, tanenler) nedeniyle yüksek biyolojik olarak bozunamayan KOİ yüküne sahip koyu renkli atık sulara neden olabilir.

Tablo 2.20'de, özütlemekten kaynaklanan atık akışlarına ilişkin bazı örnekler verilmiştir.

Atık akışı	Özellikler	
Sıvı-sıvı özütlemesinden kaynaklanan atık su	Yüksek bozunamayan KOİ yükü (ligninler, tanenler)	*065A,I*
Özütlenmiş fermentasyon besin sıvısı		
Atık bitki malzemeleri		*065A,I* *006A,I*

Tablo 2.20: Özütleme proseslerinden kaynaklanan atık akışları için tipik örnekler

3 MEVCUT EMİSYON VE TÜKETİM SEVİYELERİ

Sunulan veriler, sağlanan bilgilere dayanmaktadır ve birçok farklı kaynaktan elde edilmiştir. Bu aşamada herhangi bir varsayımı önlemek amacıyla üretim yelpazesine göre gruplandırma yapılmamıştır.

Yaygın gizlilik endişeleri nedeniyle, tüm referans tesisler bir takma adla adlandırılmıştır (örnek: *199D,O,X*). Takma adlardaki numara tesisi ifade ederken, sonrasında verilen harfler üretim yelpazesini ifade eder. Tüm referans tesislerin listesi Tablo 9.1'de verilmiştir.

3.1 Havaya salınan emisyonlar

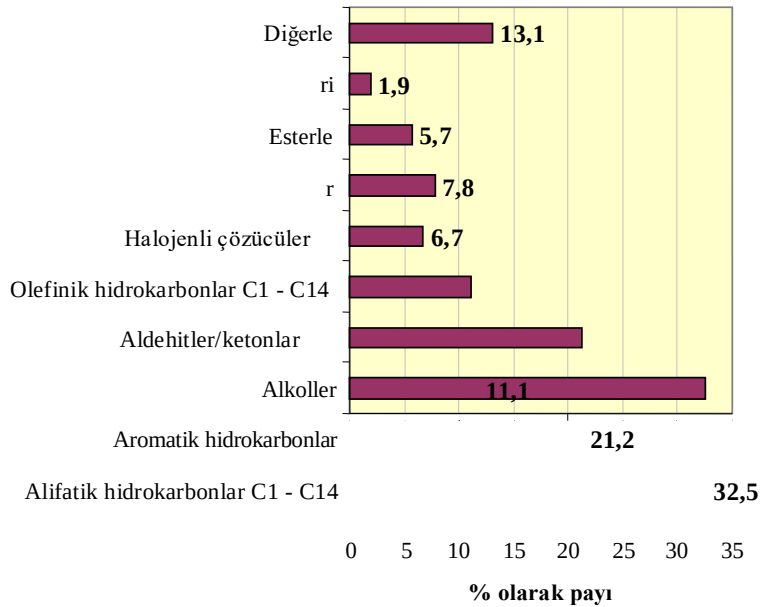
Bu bölümde verilen konsantrasyon değerleri ve kütle akışları, referans tesislerden veya tesisin adının verilmediği diğer referanslardan alınmıştır. Konsantrasyonların ve kütle akışlarının bir kaynaktan karşılaştırılması için referans tesisin numarasına bakılması gerekir (veya bazı durumlarda literatüre yapılan referans).

Referans tesislerin kaynak olarak adlandırıldığı durumlarda, veriler genellikle numune alma/ortalama alma sürelerine ilişkin arka plan bilgileri ve ayrıca numunenin temsili olup olmadığı (üretim durumu) bilgilerini içeren izleme raporlarından alınır. Verilen değerlerin yorumlanması için lütfen dikkat edin:

- ortalama süreler genellikle 30 ila 180 dakika arasında değişir, bazı durumlarda numune alma süresi mevcut değildir
- ortalama süre içinde veya farklı numuneler içinde piklerin veya büyük değişikliklerin meydana geldiği durumlarda, aralıklar tablolarda verilmiştir.

3.1.1 VOC emisyonları: Genel bakış

Şekil 3.1'de, İspanya'daki Organik İnce Kimyasallar sektöründen kaynaklanan atmosferik emisyonlardaki ana VOC aileleri ve bunların nispi payı gösterilmektedir [46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003].



Şekil 3.1: İspanya'da OFC sektöründen kaynaklanan VOC emisyonlarının bileşimi

3.1.2 Konsantrasyon değerleri ve DeNO_x verimlilikleri

Tablo 3.1’de, katkı oranı olarak verilen veya referans tesisler için raporlanan havaya salınan emisyonlara ilişkin konsantrasyon verileri gösterilmektedir.

Referans	HCl	HBr	Cl ₂	Br ₂	SO ₂	NO _x	NH ₃	Partiküller	VOC	Dioksiner/furanlar	DeNO _x verimliliği	Noktasal kaynak
	mg/m ³								mg C/m ³	ng/m ³	%	
[15, Köppke, 2000]	2,9				0,6	12		5	6	0,09		Oksitleyici, iki yıkayıcı
[15, Köppke, 2000]	0,8							3,3	39			Yıkayıcı (termal oksitleyici ile değiştirilmiştir)
[15, Köppke, 2000]					0,16				17,5			Elektro-filtre, yıkayıcı
007I A1									32 - 58			İki yıkayıcı
007I A2							1,1		1,2 – 4,1			İki yıkayıcı
007I A3							6,1		74,1			İki yıkayıcı
001A,I (1)	2,4		0,2		82				100			Yıkayıcı (termal oksitleyici ile değiştirilmiştir)
001A,I(2)	2	0,1	0,1		0,5	164		13	1,6			Üç yıkayıcı: HCl, HCl, NaOH/NaHSO ₃ , oksitleyici, DeNO _x (üre)
008A,I(1)									2,9	0,00		Yakma fırını (1200 °C), DeNO _x (NH ₃), yıkayıcı
008A,I(2)									3,1	0,00		Yakma fırını (860 °C), DeNO _x (NH ₃), yıkayıcı
008A,I(3)		0,4			3,8		5,9	1,7	0,3	0,00		Yakma fırını, DeNO _x (NH ₃), yıkayıcı
008A,I(4)									10			Yıkayıcı (NaOH/NaHSO ₃), asetik asit
008A,I(5)									4			İki yıkayıcı, yoğunlaştırıcı (-14 °C), kriyojenik yoğunlaştırıcı (-130 ila -145 °C, 200 m ³ /s)
010A,B,D,I,X						38			1,1	0,00		toluen, CH ₂ Cl ₂ , benzenmetilamin
015D,I,O,B (1)	1	0,3			0,24			1,3	1			Termal oksitleyici
015D,I,O,B (2)	0,6				1,6	1,4						İki yıkayıcı
015D,I,O,B (3)	0,3				1,6	7,4	5,1	2				Yıkayıcı, katalitik arıtma
015D,I,O,B (4/1)								2,6				Yıkayıcı, üç aşamalı
015D,I,O,B (4/2)								1,1				Yıkayıcı
015D,I,O,B (5)								4,1				Yıkayıcı
016A,I (1)									108 - 184			Siklon, yıkayıcı
016A,I (2)									1,6 - 18,5			Aktif karbon adsorpsiyonu
019A,I (1)	0,37				0,08	25	0,71	1,37	0,6		96	Aktif karbon adsorpsiyonu
												Yakma fırını, DeNO _x (NH ₃), yıkayıcı azotlu çözücü yükü

Referans	HCl	HBr	Cl ₂	Br ₂	SO ₂	NO _x	NH ₃	Partiküller	VOC	Dioksinler /furanlar	DeNO _x verimliliği	Noktasal kaynak
	mg/m ³								mg C/m ³	ng/m ³	%	
019A,I (2)	0,35				0,09	26	0,77	1,19	0,8	0,00		Yakma fırını, DeNO _x (NH ₃), yıkayıcı, dioksin testi
020A,I	0,66	0,11			5,04	124		3,1	0,7	0,03		Oksitleyici, DeNO _x (üre) yıkayıcı yüksek çözücü yükü
024A,I (1)	1						1	1				İki yıkayıcı
024A,I (2)	1						1	1				Yıkayıcı
024A,I (3)	0,5						1	0,5				Dört paralel yıkayıcı
024A,I VOC1									1688			İki yıkayıcı (THF, toluen, CH ₂ Cl ₂ , metanol, i-propanol, heptan)
024A,I VOC2									602			
024A,I VOC3									159			
024A,I VOC4									195			
037A,I	1				5	126	1	2	2	0,01		Yakma fırını, DeNO _x (üre), yıkayıcı
038F									35			Yakma fırını
044E						615						Nitroselüloz, HNO ₃ geri kazanımı
045E						307						Yıkayıcı
048A,I (1)									279			Yıkayıcı, etanol, metanol
048A,I (2)	4											Yıkayıcı
048A,I (2a)								3				Filtre (depolamadan)
048A,I (3)						960						Üç yıkayıcı: HNO ₃ , H ₂ O, NaOH (nitrasyon)
049A,I (1)					2,5				10,8 – 44,6			Üç yıkayıcı
049A,I (1a)								0,05				Filtre (öğütmeden)
053D,X (1)					1,4	25,6		0,2	1			Oksitleyici, elektrikli filtre, torba filtre
053D,X (2)								1				Torba filtre, formülasyondan
053D,X (3)								1				Torba filtre, formülasyondan
053D,X (4)								0,7				Torba filtre, formülasyondan
055A,I (1)									13 – 20			Katalitik oksidasyon, sadece toluen ve metanol
055A,I (2)									5,6			Azaltma/geri kazanım yok
055A,I (4)									17,5			Termal oksitleyici
055A,I (5)						3			0,04			Katalitik oksidasyon (yalnızca doğal gaz)
055A,I (6)									42 – 57			Yıkayıcı: NaOH veya H ₂ SO ₄ , kriyojenik yoğunlaştırıcı, yumuşatma filtresi
056X	0,2						0,09		1 - 12			Üç yıkayıcı: H ₂ O, H ₂ SO ₄ , NaOH, aktif karbon adsorbe edici 2 x 2875 kg

Referans	HCl	HBr	Cl ₂	Br ₂	SO ₂	NO _x	NH ₃	Partiküller	VOC	Dioksiner /furanlar	DeNO _x verimliliği	Noktasal kaynak
	mg/m ³								mg C/m ³	ng/m ³	%	
057F(1)	0,23	0,23						0,1	37 - 177			Yıkayıcı: NaOH (TO ile değiştirilmiştir)
057F(2)									124 - 228			Yıkayıcı: NaOH (TO ile değiştirilmiştir)
057F(3)									38 - 53			Yıkayıcı: NaOH (TO ile değiştirilmiştir)
058B(1)								0,3				Kumaş filtre (formülasyondan)
058B(2)								0,4				Kumaş filtre (formülasyondan)
059B,I(1)						13			5,4			DeNO _x içermeyen oksitleyici
062E						480						Azaltma/geri kazanım yok
063E						425 - 836						Nitroselüloz, bir yıkayıcı kademesinde HNO ₃ geri kazanımı
082A,I(1)	3 – 7,5								1,3			Oksitleyici, yıkayıcı
098E						113 - 220						Yıkayıcı kademesi: H ₂ O ve H ₂ O ₂
101D,I,X(1)					12	13			9			Dört merkezi yıkayıcı, merkezi olmayan yıkayıcılar
101D,I,X(2)								3				Siklonlar, boru filtreler (püskürtmeli kurutmadan)
103A,I,X	1,5											İki yıkayıcı: NaOH ve H ₂ SO ₄
106A,I(2)	3,7		0,04			430			3	0,005		Termal oksitleyici, 980 °C, 4000 m ³ /s, 0,7 sn bekleme süresi, DeNO _x sistemi yok, H ₂ O, NaOH ve Na ₂ S ₂ O ₃ ile yıkayıcı, ısı geri kazanımı (buhar üretimi)
107I,X						80 - 250						Termal oksitleyici, 1200 m ³ /s, SCR (NH ₃)
114A,I	10,4		<55			300			22,5			Termal oksitleyici 900 – 1000 °C, ısı geri kazanımı, 45000 m ³ /s, H ₂ O'lu yıkayıcı

Tablo 3.1: Seçilen parametreler için havaya salınan emisyonlara ilişkin konsantrasyonlar ve DeNO_x verimlilikleri

3.1.3 Kütle akışları

Tablo 3.2’de, katkı oranı olarak verilen veya referans tesisler için raporlanan havaya salınan emisyonlara ilişkin kütle akışı verileri gösterilmektedir.

Referans	HCl	HBr	Cl ₂	Br ₂	SO ₂	NO _x	NH ₃	Partiküller	VOC	Dioksinler/ furan	Noktasal kaynak
	kg/saat								kg C/saat	Jg/saat	
007I A1									0,021 – 0,2		İki yıkayıcı
007I A2							0,006		0,003 - 0,008		İki yıkayıcı
007I A3							0,001		0,35		İki yıkayıcı
001A,I (1)	0,024		0,002		0,82				1		Yıkayıcı (termal oksitleyici ile değiştirilmiştir)
001A,I(2)	0,026				0,007	2,21		0,177	0,021		Üç yıkayıcı: HCl, HCl, NaOH/NaHSO ₃ , oksitleyici, DeNO _x (üre)
008A,I(1)									0,021	0,014	Yakma fırını (1200 °C), DeNO _x (NH ₃), yıkayıcı
008A,I(2)									0,022	0,006	Yakma fırını (860 °C), DeNO _x (NH ₃), yıkayıcı
008A,I(3)					0,019				0,001	0,004	Yakma fırını, DeNO _x (NH ₃), yıkayıcı
008A,I(4)									0,005		Yıkayıcı (NaOH/NaHSO ₃), asetik asit
008A,I(5)									0,0001		İki yıkayıcı, yoğunlaştırıcı (-14 °C), kriyojenik yoğunlaştırıcı (-130 ila -145 °C, 200 m ³ /s) toluen, CH ₂ Cl ₂ , benzenmetilamin
010A,B,D,X						0,018			0,001	0,002	Termal oksitleyici
015D,I,O,B (1)	0,000	0,006			0,005		0,002	0,025	0,019		İki yıkayıcı
015D,I,O,B (2)	0,013				0,034	0,03	0,064				Yıkayıcı, katalitik arıtma
015D,I,O,B (3)	0,006				0,033	0,154	0,106	0,042	0,021		Yıkayıcı, üç aşamalı
015D,I,O,B (4/1)								0,036			Yıkayıcı
015D,I,O,B (4/2)								0,01			Yıkayıcı
015D,I,O,B (5)								0,146			Siklon, yıkayıcı
016A,I (1)									0,09 – 0,15		Aktif karbon adsorpsiyonu
016A,I (2)									0,001 – 0,03		Aktif karbon adsorpsiyonu
019A,I (1)	0,007				0,002	0,50	0,014	0,027	0,012		Yakma fırını, DeNO _x (NH ₃), yıkayıcı azotlu çözütücü yükü
019A,I (2)	0,007				0,002	0,52	0,015	0,024	0,016	0,023	Yakma fırını, DeNO _x (NH ₃), yıkayıcı, dioksin testi
020A,I	0,008	0,001			0,062	1,525		0,038	0,009		Oksitleyici, DeNO _x (üre) yıkayıcı yüksek çözütücü yükü

Referans	HCl	HBr	Cl ₂	Br ₂	SO ₂	NO _x	NH ₃	Partiküller	VOC	Dioksinler/ furanlar	Noktasal kaynak
	kg/saat								kg C/saat	Jg/saat	
026E						0,002					Yıkayıcı
037A,I	0,008				0,04	1,008	0,008	0,016	0,016	0,08	Yakma fırını, DeNO _x (üre), yıkayıcı
038F									0,30		Yakma fırını
044E						3,38					Nitroselüloz, HNO ₃ geri kazanımı
045E						0,018					Yıkayıcı
048A,I (1)									0,016		Yıkayıcı, etanol, metanol
048A,I (2)	0,009										Yıkayıcı
048A,I (2a)								0,01			Filtre (depolamadan)
048A,I (3)						0,458					Üç yıkayıcı: HNO ₃ , H ₂ O, NaOH (nitrasyon)
049A,I (1)					0,032				0,25 – 0,56		Üç yıkayıcı
049A,I (1a)								0,2			Filtre (öğütmeden)
053D,X (1)					0,001	0,01		0,000	0,000		Oksitleyici, elektrikli filtre, torba filtre
053D,X (2)								0,002			Torba filtre, formülasyondan
053D,X (3)								0,001			Torba filtre, formülasyondan
053D,X (4)								0,003			Torba filtre, formülasyondan
055A,I (1)									0,04		Katalitik oksidasyon, sadece toluen ve metanol
055A,I (2)									0,84		Geri kazanım/azaltma yok
055A,I (4)									0,043		Termal oksitleyici
055A,I (5)						0,008			0,000		Katalitik oksidasyon (yalnızca doğal gaz)
055A,I (6)									0,176		Yıkayıcı: NaOH veya H ₂ SO ₄ , kriyojenik yoğunlaştırıcı, yumuşatma filtresi
056X	0,001						0,001		0,003 – 0,040		Üç yıkayıcı: H ₂ O, H ₂ SO ₄ , NaOH, aktif karbon adsorbe edici 2 x 2875 kg
057F(1)	0,001	0,001						0,001	0,195 – 0,945		Yıkayıcı: NaOH (termal oksitleyici ile değiştirilmiştir)
057F(2)									0,668 – 1,229		Yıkayıcı: NaOH (termal oksitleyici ile değiştirilmiştir)
057F(3)									0,194 – 0,266		Yıkayıcı: NaOH (termal oksitleyici ile değiştirilmiştir)
058B(1)								0,004			Kumaş filtre (formülasyondan)
058B(2)								0,002			Kumaş filtre (formülasyondan)
059B,I(1)						0,045			0,018		DeNO _x içermeyen oksitleyici
062E						0,069					Azaltma/geri kazanım yok

Referans	HCl	HBr	Cl ₂	Br ₂	SO ₂	NO _x	NH ₃	Partiküller	VOC	Dioksitler/ furanlar	Noktasal kaynak
	kg/saat								kg C/saat	Jg/saat	
063E						0,7 – 1,4					Nitroselüloz, kademeli yıkayıcıda HNO ₃ geri kazanımı
082A,I(1)	0,03 - 0,08								0,014		Termal oksitleyici, yıkayıcı
098E						0,87 - 1,69					Yıkayıcı kademesi: H ₂ O ve H ₂ O ₂
101D,I,X(1)					0,36	0,50			0,34		Dört merkezi yıkayıcı, merkezi olmayan yıkayıcılar
101D,I,X(2)								0,16			Siklonlar, boru filtreler (püskürtmeli kurutmadan)
103A,I,X	0,013										İki yıkayıcı: NaOH ve H ₂ SO ₄
106A,I(2)	0,015		0,000			1,72			0,012		Termal oksitleyici, 980 °C, 4000 m ³ /s, 0,7 sn bekleme süresi, DeNO _x sistemi yok, H ₂ O, NaOH ve Na ₂ S ₂ O ₃ 'lü yıkayıcı, ısı geri kazanımı (buhar üretimi)
107I,X						0,1 – 0,3					Termal oksitleyici, 1200 m ³ /s, SCR (NH ₃)
114A,I	0,46		<2,5			13,4			1		Termal oksitleyici 900 – 1000 °C, ısı geri kazanımı, 45000 m ³ /s, H ₂ O'lu yıkayıcı

Tablo 3.2: Noktasal kaynaklardan çıkan emisyonlar için kütle akış değerleri

3.2 Atık su

Aşağıdaki veri toplama çalışmasında verilen seviyeler genellikle günlük ortalama değerlere ve birkaç aydan bir yıla kadar olan veri setlerine dayanmaktadır. Giderme oranları, biyolojik AAT'ye giriş ve çıkış seviyelerinden ve biyolojik AAT'den elde edilmiştir. Verilerin sağlanmadığı durumlarda tablo alanları boş bırakılmıştır.

3.2.1 Bildirilen KOİ ve BOİ₅ emisyonları ve giderme verimlilikleri

Tablo 3.3'te, bildirilen KOİ ve BOİ₅ emisyonları ve ilgili giderme verimlilikleri gösterilmektedir. Çoğu veri, toplam çıkış suyunun biyolojik AAT'de arıtılmasına ilişkindir, ancak bazı durumlarda, ön arıtma adımlarından dolayı toplam KOİ giderme verimliliği daha yüksek olabilir. Bu veya benzeri durumlar “Ek arıtmalar, açıklamalar” sütunu altında açıklanmıştır.

Tesis	KOİ		KOİ gid.	BOİ ₅		BOİ ₅ gid.	Hacim akışı	Ek arıtmalar, açıklamalar
	Arıtmada n önce	Arıtmad an sonra		Arıtmada n önce	Arıtmad an sonra			
	mg/l		%	mg/l		%	m ³ /g	
002A	25000	1500	94				250	Belediye tesisinde müteakip arıtma
003F	3500	130	96				300	Doğrudan nehre deşarj
004D,O	5000	250	95				150	Belirli optik parlaticılar için nano-filtreleme, ıslak oksidasyon tesisi, planlamada ek belediye tesisi
007I	4740						350 (pik)	Belediye AAT'sinde arıtma
008A,I (2000)	1600	100	94	1100	7	99,4	3800	
008A,I (2003)	2500	89	97	1900	5	99,8	3700	
009A,B,D (2000)	160	12	93		1		11000	Klorlu nitro-aromatikler içeren atık su akışları için saha içinde termal rejenerasyona sahip merkezi aktif karbon tesisi. Genel KOİ giderme: %96, genel AOX giderme %99
009A,B,D (2002)	292	12	96		1		4500	
010A,B,D,I,X (2000)	2580	190	93	1350	6	99,6	41000	2001'den beri C1-CHC üretiminden kaynaklanan atık su akışlarının sıyrılması, atık su akışlarından damıtma yoluyla çözücü geri kazanımı, atık su akışlarından Hg'nin uzaklaştırılması, ağır metallerin çökeltilmesi, atık su akışlarının çözücü geri kazanımı için damıtılması, Ni katalizör geri dönüşümü, 2001'den beri havuzlu ve kule biyolojili 2 aşamalı AAT.
010A,B,D,I,X (2003)	2892	184	94	1521	12	99	47500	Hacim akışı, yer altı suyu arıtmasını içerir.

Tesis	KOİ		KOİ gid.	BOİ ₅		BOİ ₅ gid.	Hacim akışı	Ek arıtmalar, açıklamalar
	Arıtmada n önce	Arıtmada n sonra		Arıtmada n önce	Arıtmada n sonra			
	mg/l		%	mg/l		%	m ³ /g	
011X (2000)	4750	220	95	2430	18	99,3	1300	Atık su akışlarının (örneğin ışık stabilizatörlerinin üretiminden, atık su akışlarından kaynaklanan kalay-organik bileşiklerin uzaklaştırılmasından) damıtılması
011X (2003)		360			8		1300	
012X (2000)	1750	68	96	820	9	98,9	4300	Fungisit üretiminden kaynaklanan atık su akışlarının H ₂ O ₂ ile ıslak oksidasyonu, NaS içeren atık su akışlarının oksidasyonu, sülfürik asit içeren atık su akışlarının konsantrasyonu, Ni'nin çökeltilmesi
012X (2002)	600	41	93		3,4		8260	
013A,V,X (2000)	1740	98	94	890	5	99,4	5750	Yüksek konsantrasyonlarda uzaklaştırılabilir AOX ve çözücüler içeren atık su akışlarının sıyırılması, Ni ve Hg'nin uzaklaştırılması
013A,V,X (2003)	1084	51	95	612	8	98,7	5180	
014V,I (2000)	3300	167	95	1400	7	99,5	8000	Düşük basınçlı ıslak oksidasyon tesisinde vitamin üretiminden kaynaklanan atık su akışlarının KOİ için %96 (AOX: %95) giderme verimliliği ile ön arıtımı Kalıntıların buharlaştırılması yoluyla konsantre edilmesi ve yakılması.
014V,I (2003)	2660	133	95	1130	7	99,7	8000	Çözücülerin (özellikle dioksanın) uzaklaştırılması ve geri dönüştürülmesi, atık su akışlarından özütleme, hidroliz ile ön arıtma, yıkamadan önce egzoz gazından Zn'nin uzaklaştırılması (elektro filtre)
015D,I,O,B (2000)	1000	250	75	370	6	98,4	11000	Kentsel atık su %50, refrakter TOC yükleri (hacmin %10'u, toplam TOC yükünün %50'si) içeren atık su akışları için ve toplam TOC giderimi %89 olan merkezi yüksek basınçlı ıslak oksidasyon. Antimikrobika üretiminden kaynaklanan atık su akışlarının adsorpsiyonu/özütlenmesi.
015D,I,O,B (2003)	930	220	77		8		11000	Boyalarda, optik parlaticıların ve ara ürünlerin üretiminden kaynaklanan atık su akışları için merkezi nano-filtreleme. Aromatik sülfonatlar içeren atık su akışlarının merkezi özütlenmesi. NH ₃ 'ün sıyırılması, Cu'nun çökeltilmesi.
016A,I (1998/1999)	2025	105	95				1500	tesisin genişletilmesi ve ek ön arıtma öncesinden 1998/99 verileri

Tesis	KOİ		KOİ gid.	BOİ ₅		BOİ ₅ gid.	Hacim akışı	Ek arıtmalar, açıklamalar
	Arıtmadan önce	Arıtmadan sonra		Arıtmada n önce	Arıtmad an sonra			
	mg/l		%	mg/l		%	m ³ /g	
016A,I (2001)			97				1500	Düşük derecede bozunabilir akışların adsorpsiyon ile ön arıtımı: 2001'de %97,2 TOC giderme verimliliği, iki biyolojik adım içeren arıtma, kimyasal çökeltme ve aktif karbon adsorpsiyonu
016A,I (3)	1340	40	97				1500	2003 değerleri
017A,I	9000	390	96			99,6	500	Ocak – Eylül 2003 ortalaması Belirli atık su akışlarının ayrılması ve yakılması
018A,I	3039	141	95				350	Ocak – Eylül 2003 ortalaması Belirli atık su akışlarının ayrılması ve yakılması
023A,I	5115	260	95	3491	16	99,8	1000	Biyolojik olarak yok edilebilirliği <%80 olan atık su akışlarının yakılması
024A,I			100			100		Tüm atık suların yakılması
026E	2600	182	93		2		20	Tüm kullanılan asitlerin geri dönüşümü, yıkama suyunun yeniden kullanımı, çok düşük hacim akışı
043A,I	2290	189	92				2400	CHC'lerin sıyırılması
044E	200						1100	Tüm kullanılan asitlerin geri dönüşümü, kentsel AAT'de atık suların birlikte arıtılması
045E	100		100			100	60	Tüm kullanılan asitlerin geri dönüşümü, güneş havuzlarında atık su akışlarının buharlaştırılması (enerji tüketimi olmadan)
055A,I (2002)	729		94				2000	Sıyırma, aktif karbon adsorpsiyonu, ayrıştırma ve bertaraf
086A,I	5734	192	96,5	3071	8,3	99,8	975	Ocak – Haziran 2004 ortalaması
089A,I		18	96					Biyolojik olarak yok edilebilirliği < %90 olan ana sıvıların ayrılması ve bertaraf edilmesi, AOX pikleri için biyolojik AAT'den sonra aktif karbon adsorpsiyonu
090A,I,X		79	95					
103A,I,X	1310		83	765			60	Kentsel kanalizasyon sistemine deşarj edilmeden önce iki günlük tampon

Tablo 3.3: KOİ ve BOİ₅ emisyonları, hacim akışları ve giderme verimlilikleri

3.2.2 İnorganik parametreler için bildirilen emisyonlar ve ilgili giderme verimlilikleri

Tablo 3.4'te inorganik parametreler için bildirilen emisyonlar ve ilgili giderme verimlilikleri gösterilmektedir.

Tesis	NH ₄ -N		NH ₄ -N giderme	Toplam N		Toplam N giderme	İnorganik N		İnorg. N giderme	Toplam P		Toplam P giderme
	Aritmadan önce	Aritmadan sonra		Aritmadan önce	Aritmadan sonra		Aritmadan önce	Aritmadan sonra		Aritmadan önce	Aritmadan sonra	
	mg/l		%	mg/l		%	mg/l		%	mg/l		%
006A,I												
008A,I (2000)	30	2	93,3	40	25	37,5		20		4,2	0,5	88
008A,I (2003)	47	0,1	99,8	80	22	75,3		16		4,5	0,3	96,4
009A,B,D (2000)	4,2	0,9	78,6				50	28	44		0,13	
009A,B,D (2002)		0,7						14			0,2	
010A,B,D,I,X (2000)							100	9	91	48	0,8	98,3
010A,B,D,I,X (2003)							51	34	33	44	0,9	98
011X (2000)							88	14,7	83,3	16	1,5	90,6
011X (2003)								17			0,55	
012X (2000)							35	3,7	89,4	5	0,7	86
012X (2002)		1,5					11,2	7	37,5	3,5	0,6	83
013A,V,X (2000)							45	2,7	94	7	0,9	87
013A,V,X (2003)	22	1,2	94,5				43	2,7	93,7	6,7	0,8	88
014V,I (2000)	100	5	95	155	23	85,2	100	7	93	5	0,9	82
014V,I (2003)	80	3	96	130	17	87	110	8	93	4	0,6	85
015D,I,O,B (2000)	152	13	91,5				153	18	88,2	7	1,1	84,3
015D,I,O,B		12						19		3,6	1,1	70

Tesis	NH ₄ -N		NH ₄ -N giderme	Toplam N		Toplam N giderme	İnorganik N		İnorg. N giderme	Toplam P		Toplam P giderme
	Aritmadan önce	Aritmadan sonra		Aritmadan önce	Aritmadan sonra		Aritmadan önce	Aritmadan sonra		Aritmadan önce	Aritmadan sonra	
	mg/l		%	mg/l		%	mg/l		%	mg/l		%
(2003)												
016A,I1				29	9,5	67				28	1,2	96
016A,I2						80						98
017A,I						85						
018A,I						75						
023A,I				148	48	68						
026E ¹		0,8		5458	465	91					0,23	
043A,I	42											
047B					20			12				
055A,I				6,4						6,8		
081A,I					25			22				
086A,I	135,8	7,8	93,3	254	11,3	95,5				16,9	10,8	35,2
089A,I		0,05			10						0,6	
090A,I		0,08			28,7						0,7	
096A,I					1			2			0,3	
097X					35			23			0,8	
100A,I		33,8						50,4				
103A,I,X	3,9						10,7			14,2		
¹ 20 m ³ /g hacim akışı												

Tablo 3.4: İnorganik parametreler için emisyon verileri ve giderme verimlilikleri

3.2.3 AOX için bildirilen emisyon değerleri ve toksisiteler

Tablo 3.5'te, bildirilen AOX emisyonları, ilgili giderme verimlilikleri ve toksisiteler gösterilmektedir.

Tesis	AOX		AOX gid.	Toksosite				
	Aritmadan önce	Aritmadan sonra		Aritmadan sonra				
	mg/l		%	LID _F	LID _D	LID _A	LID _L	LID _{EU}
008A,I (2000)	0,95	0,81		2	1	1 – 8	1 – 8	1,5
008A,I (2003)	0,57	0,18		2	2	2	2 – 12	1,5
009A,B,D (2000)	1,1	0,16	85,5	1	2	1	2	
009A,B,D (2002)	1,8	0,15	91,6	2				
010A,B,D,I,X (2000)	14	0,9	93,6	2	1	3	8	
010A,B,D,I,X (2003)	3,8	0,68	82	2	1	2		
011X (2000)	1,5	0,25	83,3	3	5	12	8	
011X (2003)		0,14		3	4	16	8	
012X (2000)		0,3		2				
012X (2003)		0,34		2	4	1	4	
013A,V,X		0,4						
014V,I (2000)	1,1	0,13	88	2	1 – 2	1	1	1,5
014V,I (2003)	0,9	0,11	87					
015D,I,O,B (2000)	8,5	1,7	80	2	1 – 4	1 – 32	4 – 32	1,5
015D,I,O,B (2003)	6,3	1,5	77					
023A,I		5						
040A,B,I (1996) ⁱ				1,0	2,0	1,0	2,9	
055A,I	1,53		76					
089A,I		0,06		1	1	2	2	1,5
090A,I,X		0,08		1	2	2 – 3	2	1,5
				EC _{50, F}	EC _{50, D}	EC _{50, A}	EC _{50, L}	EC _{50, EU}
				Hac. % olarak ifade edilir				
037A,I				100	100	100	0,8 – 45	
038F				100	100	16 – 25	45	
115A,I					100		45	
016A,I(1)							38	

ⁱ Bazı yıllar boyunca *040A,B,I*deki seviyelerin gelişimi için bkz. Bölüm 4.3.8.18.

Tablo 3.5: AOX için emisyon değerleri ve toksisiteler

3.3 Atık

[46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]

Tablo 3.6’da, 2001 yılında İspanya Katalonya’da organik ince kimyasallar üreten 20 şirketin ürettiği atıklar gösterilmektedir. 120000 metrik ton atık için aşağıdaki işlemler yapılmıştır:

- kullanım (%80,9)
- yakma (%9,4)
- kontrollü biriktirme (%6,0)
- fiziko-kimyasal arıtma (%3,5).

Üretilen atık	% olarak payı
Halojenli olmayan çözücüler	42,5
Halojenli olmayan organik sıvılar	39,4
Çıkış suyu arıtımından kaynaklanan çamur	7,6
Tuz çözeltileri	3,9
Halojenli çözücüler	2,0
Özel atıklar	1,9
Yıkama suyu	1,5
Sıradan atıklar	1,3

Tablo 3.6: Katalonya/İspanya'daki 20 OFC şirketi tarafından üretilen atıklar

4 MET'İN BELİRLENMESİNDE DİKKATE ALINMASI GEREKEN TEKNİKLER

Bu bölümde, belgenin kapsamındaki endüstrilere yönelik, yüksek düzeyde çevre koruma sağlama potansiyeline sahip olduğu değerlendirilen teknikler açıklanmıştır. Bunlara yönetim sistemleri, prosese entegre teknikler ve boru çıkışı tedbirler dahildir, ancak en iyi sonuçların elde edilmesine yönelik çalışmalarda bu üçü arasında belirli derecede örtüşme olacaktır.

Materyallerin ve enerjinin yeniden kullanımının yanı sıra önleme, kontrol, en aza indirme ve geri dönüşüm işlemleri de göz önüne alınmıştır.

EKÖK hedeflerine ulaşmak için, teknikler tek başlarına veya birlikte sunulabilir. Yönergenin Ek IV kısmında, MET belirlenirken göz önüne alınacak genel bazı hususlar sıralanmış olup, bu bölüm kapsamındaki tekniklerde söz konusu hususların bir veya birden fazlası ele alınacaktır. Tekniklerin karşılaştırılmasına ve Yönergede verilen MET tanımına karşılık objektif bir değerlendirme yapılmasına olanak sağlamak amacıyla, her bir tekniğin genel hatlarının belirlenmesinde mümkün olduğu kadar standart bir yapı kullanılmıştır.

Bu bölümde, tekniklerin eksiksiz bir listesi sunulmadığından MET çerçevesinde aynı ölçüde geçerli olabilecek diğer teknikler mevcut olabilir veya geliştirilebilir.

Her bir tekniğin ana hatlarının belirlenmesinde genel olarak Tablo 4.1'de gösterilen standart yapı kullanılmıştır.

Dikkate alınan bilgi türü	Verilen bilginin türü
Açıklama	Tekniğin teknik tanımı
Elde edilen çevresel faydalar	Ulaşılan emisyon değerleri ve verimlilik performansı gibi, tekniğin odaklandığı (proses olarak veya azaltma amacıyla) çevresel etki(ler) Tekniğin diğerlerine kıyasla çevresel faydaları
İşletim verileri	Emisyonlar/atıklar ve tüketime (ham maddeler, su ve enerji) ilişkin performans verileri. Tekniğin emniyet boyutu, işletme kısıtlamaları, çıktı kalitesi vb. gibi tekniğin uygulanması, sürdürülmesi ve kontrolüne dair diğer faydalı bilgiler
Çapraz ortam etkileri	Tekniğin uygulanmasının neden olduğu yan etkiler ve dezavantajlar. Diğerleriyle karşılaştırıldığında söz konusu tekniğe dair çevresel sorunlar
Uygulanabilirlik	Tekniğin uygulanması ve güncellenmesine dair faktörlerin değerlendirilmesi (örneğin alan mevcudiyeti, prosese özel hususlar) Kısıtlamalar hakkında hiçbir bilginin verilmediği durumlarda, teknik "Genel olarak uygulanabilir" olarak tanımlanır.
Ekonomik boyut	Tekniğin kapasitesi ile ilgili olarak maliyet (yatırım ve işletme) ve olası tasarruflar (örneğin ham madde tüketiminin ve atık giderlerinin azaltılması) hakkındaki bilgiler
Uygulamanın gerekçesi	Tekniğin uygulanma nedenleri (örneğin diğer mevzuat, üretim kalitesinin iyileştirilmesi)
Literatür referansları ve örnek tesisler	Teknik hakkında daha ayrıntılı bilgi için literatür ve tekniğin kullanıldığı bildirilen tesislere referans

Tablo 4.1: Bu bölümde açıklanan her teknik için verilen bilgilerin dökümü

4.1 Çevresel etkinin önlenmesi

4.1.1 Yeşil kimya

Açıklama

Kimyasalların üretimi ile ilgili olarak, yeşil kimya ilkesi, mevcut daha az çevre dostu proseslere alternatif sentetik yolların ve alternatif reaksiyon koşullarının kullanımını aşağıda açıkladığı şekilde teşvik eder:

- kullanılan tüm girdi malzemelerinin nihai ürüne en üst düzeyde dahil edilmesini sağlamak için proses tasarımının iyileştirilmesi
- İnsan sağlığı ve çevre için toksisitesi çok az veya hiç olmayan maddelerin kullanılması. Kaza, salım, patlama ve yangın potansiyelini en aza indirecek maddeler seçilmelidir.
- Mümkün olan her yerde yardımcı maddelerin (örneğin çözücüler, ayırma maddeleri, vb.) kullanımından kaçınılması
- İlgili çevresel ve ekonomik etkileri dikkate alarak enerji gereksinimlerinin en aza indirilmesi. Ortam sıcaklıkları ve basınçlarında gerçekleştirilen reaksiyonlar tercih edilmelidir.
- Teknik ve ekonomik olarak uygulanabilir durumlarda, tükenen ham maddeler yerine yenilenebilir olanlarının kullanılması
- Mümkün olan her yerde gereksiz türevlendirmeden (örneğin bloklama veya koruma grupları) kaçınılması
- Tipik olarak stokiometrik reaksiyon maddelerinden daha üstün olan katalitik reaksiyon maddelerinin uygulanması.

Elde edilen çevresel faydalar

Bir prosesin çevresel etkisinin erken tasarım aşamasında en aza indirilmesi.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Çoğunlukla yeni proseslerde uygulanabilir, ancak çoğu zaman bir ödünleşme yapılmalı veya özelliklerden biri diğerinden daha fazla tercih edilmelidir. Örneğin fosgen, organik kimyada çok verimli bir reaktan olabilir, ancak diğer yandan oldukça toksiktir.

Bir sahada API üretiminin mevcut İyi İmalat Uygulamaları (cGMP) kurallarına uyulmasını veya ABD Gıda ve İlaç İdaresi (FDA) tarafından onaylanmasını gerektirdiği durumlarda, proses değişiklikleri sadece gerekli değişiklik prosedürü yerine getirilerek gerçekleştirilebilir. Bu, mevcut proseslerin yeniden tasarlanması için ciddi bir engel teşkil etmektedir. Örneğin, patlayıcıların imalatı için benzer kısıtlamalar mevcuttur.

Çevresel etkilerin önlenmesi için başka bir seçenek de daha yüksek saflıkta girdi malzemelerinin kullanılmasıdır [99, D2 açıklamaları, 2005].

Ekonomik boyut

Sorunların önlenmesinin, sonraki proses incelemelerinden veya boru sonu tekniklerinden daha uygun maliyetli olması beklenir.

Uygulamanın gerekçesi

Optimize edilmiş proses tasarımı, geliştirilmiş güvenlik ve çalışma koşulları.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[10, Anastas, 1996, 46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]

Ayrıca bkz. ACS Yeşil Kimya Enstitüsü (<http://www.chemistry.org>) ve EPA Yeşil Kimya (<http://www.epa.gov/greenchemistry/index.html>)

4.1.2 ÇSG hususlarının proses geliştirme çalışmalarına entegre edilmesi

Açıklama

Çevre, Sağlık ve Güvenlik (ÇSG), proses geliştirme çalışmalarının başlarında ele alınırsa, bir prosesin çevresel etkisinin başarılı bir şekilde önlenmesi ve en aza indirilmesi olasılığı artar. Değerlendirme süreci, önleme, en aza indirme ve zararsız hale getirme üzerine kurulu olup, çevresel sorunları engellemeyi ve bu sorunlar için denetim izi sağlanmasını amaçlar. Tablo 4.2’de, böyle bir değerlendirmenin araçlarına genel bir bakış sunulmaktadır.

İlk değerlendirme ve önceliklendirme	ÇSG konularının kâğıt üzerinde değerlendirilmesi
	Listelenen materyaller
	Sorunlu materyaller
	Sorun teknolojileri
Hedef bileşiğin belirlenmesi	
Önleme	Tüm önemli ÇSG sorunlarını ortadan kaldırmaya çalışma
	Çevreye özgü ÇSG için tasarım
Sentez belirleme	
En aza indirme	Verimliliğe odaklanma
Proses belirleme	
Zararsız hale getirme	Kalan ÇSG sorunlarının yönetilmesi, arıtma proseslerinin tanımlanması
	Saha kısıtlamaları
	Hukuki gereklilikler
	Mevcut bertaraf etme seçenekleri
Sahada teknoloji transferi	
Geliştirme çalışmalarından bilgi aktarımı	Prosesle ilgili ÇSG konularına dair bilgilerin üretime aktarılmasının sağlanması

Tablo 4.2: Çevre, sağlık ve güvenlik hususlarının proses geliştirme çalışmalarına entegre edilmesi

Elde edilen çevresel faydalar

Çevre sorunlarını önleme, en aza indirme ve zararsız hale getirme imkânı.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabiliridir.

Ekonomik boyut

Zaman ve emek gerektirir, ancak kalan çevresel sorunları yönetmek maliyetlerini en aza indirir.

Uygulamanın gerekçesi

Çevre, sağlık ve güvenlik sorunlarının erken bir aşamada önlenmesi.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[91, Serr, 2004], *016A,I*

4.1.3 Çözücü seçim kılavuzu için örnek

Açıklama

Çözücü seçimi, proses geliştirme çalışmalarının önemli bir parçasıdır. Kullanılan miktarlar nedeniyle çözücüler genellikle bir prosesin en büyük çevre, sağlık ve güvenlik etkilerine neden olabilir. Çevreye zarar vermeyen çözücü sistemlerinin araştırılmasına yardımcı olacak çeşitli metodolojiler vardır. Tablo

4.3 çözücü seçim kılavuzu için bir örnek içermektedir. Tabloda, ilgili kategoriler altında her bir çözücü için 1'den 10'a kadar bir puan verilmiştir: 10 puan en çok soruna, 1 puansa en az soruna neden olan çözücülere verilmiştir. Tablo, 1 ile 3 puan arasında yeşil, 4 ile 7 puan arasında sarı ve 8 ile 10 puan arasında kırmızı olmak üzere renk kodlaması yapılarak daha da basitleştirilmiştir. Kategoriler Tablo 4.4'te daha ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

Elde edilen çevresel faydalar

Erken bir geliştirme aşamasında büyük çevre sorunlarının önlenmesi.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Uygulanabilirlik özel duruma bağlıdır. Çözücü, belirli bir görevi yerine getirmelidir ve bu da genellikle seçimi kısıtlar.

Çözücülerin sınıflandırılması ve seçimi hakkında daha fazla bilgi [99, D2 açıklamaları, 2005]'te bulunabilir:

- <http://ecb.jrc.it/existing-chemicals/>
- Curzons, A.D., Constable, D.C., Cunningham, V.L. (1999). Solvent selection guide: a guide to the integration of environmental, health and safety criteria into the selection of solvents. Clean Products and Processes. 82-90.
- Sherman, J., Chin, B., Huibers, P.D.T., Garcia-Valls, R., Hutton, T.A. (1998). Solvent replacement for green processing. Environmental Health Perspectives, Vol 106, Supplement 1. February 1998.
- Joback, K.G. (1994) Solvent Substitution for Pollution Prevention. AIChE Symposium Series. Vol 303, Pt 90, ss. 98-104.

Ekonomik boyut

Bir çevre sorununu proses geliştirme çalışmalarının başında önleme olasılığı, geri kazanım/azaltma maliyetlerini azaltabilir.

Uygulamanın gerekçesi

Çevre sorunlarının önlenmesi.

Literatür referansları ve örnek tesisler

016A,I

Madde			Güvenlik		Sağlık	Çevre					
	Ad	CAS No	Yanıcılık	Statik	Sağlık	Hava üzerindeki	VOC potansiyeli	Sudaki etkisi	Potansiyel biyolojik artma tesisi	Geri dönüşüm	Yakma
Asitler:	Metan sülfonik asit ¹	75-75-2	1	1	1	1	1	7	4	6	8
	Propiyonik asit	79-09-4	3	1	4	7	1	1	5	6	6
	Asetik asit (glasiyel)	64-19-7	3	1	8	6	3	1	5	6	6
	Formik asit	64-18-6	3	1	10	4	5	1	5	6	7
Alkoller:	İzoamil alkol	123-51-3	3	1	2	1	1	2	4	5	3
	1-Pentanol	71-41-0	7	1	1	2	1	1	4	5	3
	Izobütanol	78-83-1	7	1	3	2	2	1	5	7	3
	n-Bütanol	71-36-3	7	1	4	3	2	1	5	6	3
	Izopropanol	67-63-0	7	1	3	1	5	1	6	5	5
	IMS/Etanol	64-17-5	7	1	2	2	5	1	7	5	5
	Metanol	67-56-1	7	1	5	3	6	1	7	4	5
	t-Bütanol	75-65-0	7	1	6	2	4	3	7	5	5
	2-Metoksi etanol 2	109-86-4	3	1	10	8	2	2	5	6	5
Alkanlar:	İzopar g	90622-57-4	3	10	1	1	1	10	3	10	1
	n-Heptan	142-82-5	7	10	3	1	5	8	5	2	1
	Izooktan	540-84-1	7	10	3	1	5	10	5	2	1
	Sikloheksan	110-82-7	7	10	6	1	6	9	5	2	1
	Çözücü 30 (benzen içermediği varsayılır)	64742-49-0	7	10	2	1	4	10	4	10	1
	İzoheksan	107-83-5	7	10	6	1	8	10	6	1	1
Aromatikler:	Ksilen	1330-20-7	7	10	2	4	2	7	3	4	1
	Toluen	108-88-3	7	10	5	2	4	7	4	4	1
Bazlar:	Trietilamin	121-44-8	7	1	10	6	6	5	6	5	4
	Piridin	110-86-1	7	1	9	10	3	4	7	6	6
Klorlu:	Klorobenzen	108-90-7	7	1	6	4	2	9	2	4	5
	Metilen klorür ³	75-09-2	1	1	9	9	10	6	5	2	8
Esterler	n-Bütil asetat	123-86-4	7	1	2	3	2	3	3	4	3

Madde			Güvenlik		Sağlık	Çevre					
	Ad	CAS No	Yanıcılık	Statik	Sağlık	Hava üzerindeki	VOC potansiyeli	Sudaki etkisi	Potansiyel biyolojik artıma tesisi	Geri dönüşüm	Yakma
	İzopropil asetat	108-21-4	7	1	4	2	5	2	5	4	3
	Etil asetat	141-78-6	7	1	5	2	6	2	5	5	4
Eterler:	Difenil eter	101-84-8	1	1	1	4	1	8	3	4	2
	Anizol	100-66-3	3	10	2	1	1	4	3	6	2
	Tetrahidrofuran	109-99-9	7	1	8	1	7	3	7	6	5
	Diglim	111-96-6	3	1	10	7	1	5	5	10	5
	1,2 Dimetoksietan	110-71-4	3	1	10	3	6	5	7	8	5
	MTBE	1634-04-4	7	1	9	2	8	7	7	5	3
	1,4-Dioksan	123-91-1	7	10	9	3	4	4	6	9	5
	Dietil eter	60-29-7	10	10	7	3	10	4	7	6	3
Florlu:	Triflorotoluen	98-08-8	7	10	4	6	5	8	3	4	6
Ketonlar:	MIBK	108-10-1	7	1	6	1	3	2	4	7	3
	Metil etil keton	78-93-3	7	1	7	4	6	1	6	7	4
	Aseton	67-64-1	7	1	6	3	8	1	8	4	5
Polar aprotik:	DMSO ⁴	67-66-5	1	1	1	1	1	3	5	6	6
	N-Metil pirolidon	872-50-4	1	1	1	1	1	1	6	6	6
	Sülfolan	126-33-0	1	1	1	3	1	4	5	6	7
	Dimetil asetamid	127-19-5	3	1	4	7	1	2	6	6	6
	DMF	68-12-2	3	1	9	7	1	1	5	6	6
	Asetonitril	75-05-8	7	1	8	2	6	4	8	5	6

¹ Metan sülfonik asit için "sudaki etki" puanı sınırlı verilere dayanmaktadır.

² 2-metoksi etanol, İsveç Kısıtlanmış Kimyasallar Listesinde. Orada yer alan açıklama, “amaç bu maddenin kullanımını aşamalı olarak sonlandırmaktır” şeklindedir. Bu nedenle, İsveç'te kullanım dikkatli bir şekilde değerlendirilmesi gerekecektir.

³ İsveç'te metilen klorürün proseslerde kullanımı yasaklanmıştır.

⁴ DMSO, dimetil sülfür oluşturmak üzere ayrışabilir. Bu, son derece kötü kokulu bir maddedir ve kokunun sorun olmasını önlemek için yüksek düzeyde emisyon azaltma uygulanmasını gerektirir. Ayrıca Birleşik Krallık yönetmeliklerine göre, organik sülfürler, 2 mg/m³lük referans salım seviyelerine sahiptir. DMSO kullanılırken dimetil sülfür emisyon seviyelerinin değerlendirilmesine özen gösterilmelidir.

Tablo 4.3: *016A,I'nın çözücü seçim kılavuzu

Güvenlik¹	Yanıcılık	Birleşik Krallık Ulusal Yangından Korunma Derneğinin (NFPA) puanlama sistemine göre değerlendirilmiştir.
	Statik	Malzemenin bir elektrostatik yük biriktirip biriktiremeyeceğine bağlı olarak 1 veya 10 puan. (Elektrik özdirencinin kaynağa, saflığa, potansiyel kirleticilere ve çözücüde çözünen diğer malzemelere bağlı olacağı unutulmamalıdır. Bu tür verileri uygularken dikkatli olunması gerekir. Herhangi bir şüphe varsa, bir numune test edilmelidir.)
Sağlık		Derecelendirme esas olarak maruz kalma potansiyeline dayanmaktadır. Bu, buhar tehlikesi puanı hesaplanarak tahmin edilir: 20 °C'de doymuş konsantrasyon, Mesleki Maruz Kalma Limitine (MMKL) bölünür.
Çevre²	Sudaki etkisi	Bu kategori beş ayrı unsurdan oluşmaktadır. Bunlar, Birleşik Krallık Uzun Vadeli Çevresel Değerlendirme Düzeyi (EAL), VOC Yönergesi etkisi, fotoliz hızı, Fotokimyasal Ozon Oluşturma Potansiyeli (POCP) ve koku potansiyelidir.
	VOCpotansiyeli	Çözücünün 20 °C'deki buhar basıncına dayalı olarak olası emisyonların büyüklüğünü değerlendirir.
	Sudaki etkisi	Toksiste, biyolojik olarak bozunabilirlik ve biyolojik birikme olasılığı (oktanol/su dağılım katsayısıyla tahmin edildiği şekilde) kriterlerine göre değerlendirilir. Prosesin, sonunda suya salınmaya uygun herhangi bir akışı içermeye olasılığı düşükse, bu kategori göz ardı edilebilir. Ancak bu kategori, proseslerden kazara salımlar için uygundur.
	Potansiyel biyolojik arıtma tesisi yükü	Bir çözücünün biyolojik arıtma tesisinin işletimi üzerindeki etkisini tahmin eder. Yüke (hem karbon hem de azot yükü) bağlı etkiyi, tesisten hava sıyrımının etkilerini ve suyun mevcut olduğu proseslerde, suda çözünürlükleri nedeniyle çözücülerin artan etkisini değerlendirir. Prosesin, biyolojik arıtma için uygun herhangi bir akışı içermeye olasılığı düşükse, bu kategori göz ardı edilebilir.
	Geri dönüşüm	Çözücünün potansiyel geri kazanım kolaylığını değerlendirir. Bunu değerlendirmek için kullanılan unsurlar, kaynama noktası 10 °C'den yakın olan kılavuzdaki diğer çözücülerin sayısı, kaynama noktası, damıtma sırasında peroksit oluşumu riski ve suda çözünürlüktür (sulu akışlarda potansiyel kaybı etkileyen).
	Yakma	Yakma açısından çözücülerin temel özellikleri yanma ısısı, suda çözünürlük ve halojen, azot ve kükürt içeriğidir. Bu sorunlardan bazıları, yakma fırını operatörü tarafından diğer atık çözücülerle karıştırılarak en aza indirilebilir. Ancak bu durum puanlama sisteminde dikkate alınmamıştır.

¹ Kılavuzdaki güvenlik hususları, yangın ve patlama tehlikeleri gibi operasyonel tehlikelerle sınırlıdır.

² Bu bölümdeki alt kategorilerin çoğunda, çözücülerin sulu bir proseste kullanıldığı varsayılmaktadır. Puanları yalnızca çözücülü proseslere uygularken muhakeme yapılması önemlidir.

Tablo 4.4: *016A,I*'nın çözücü seçim kılavuzunda dikkate alınan ve puanlanan özellikler

4.1.4 Alternatif sentez ve reaksiyon koşulları için örnekler

4.1.4.1 Gaz-sıvı reaksiyonunda SO₃ ile sülfonasyon

Açıklama

Yağlı alkolatların ve etoksilatların sülfonasyonu, gaz-sıvı reaksiyonunda SO₃ ile gerçekleştirilebilir. Bunun açıklaması için lütfen Bölüm 2.5.13'e bakınız.

Elde edilen çevresel faydalar

- sulu ana sıvı yok
- ürün yıkamadan kaynaklanan yıkama suyu yok
- atık sular sadece egzoz gazının alkaliyle yıkanmasından kaynaklanır ve yıkama sıvısının > %95'i geri dönüştürülür.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Uygulanabilirlik özel duruma bağlıdır. Bu nedenle, her bir bileşiğin üretimi, kimyasal, mühendislikle ilgili ve ekonomik faktörler değerlendirilerek ayrı ayrı ele alınır.

Ekonomik boyut

Hiçbir veri sunulmamıştır, ancak ekonomik avantajların uygulama için bir gerekçe teşkil ettiği varsayılabilir.

Uygulamanın gerekçesi

Proses optimizasyonu, ekonomi.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[51, UBA, 2004], *061X*

4.1.4.2 Bir naftilamin sülfonik asidin kuru asetilasyonu

Açıklama

Sulu bir ortamda asetilasyon ve ürünün amonyum sülfat tuzu ile çökeltilmesi yerine, 2-naftilamin-8-sülfonik asit, atık su akışlarına sebep olmadan asetik anhidrit içinde asetillenebilir. Üretilen asetik asit kolayca geri kazanılabilir ve diğer proseslerde yeniden kullanılabilir.

Elde edilen çevresel faydalar

- atık su akışları: - %100
- tuzla çökeltme için tuz: - %100
- 1000 kg ürün başına 270 kg asetik asit geri kazanımı.

Çapraz ortam etkileri

Atık sudan atık gaza geçiş.

İşletim verileri

Karıştırma ekipmanı ve buharla ısıtma sistemi olan düz tabanlı kap gereklidir.

Uygulanabilirlik

Genellikle asetilasyonlarla sınırlı değildir, ancak uygulanabilirlik özel duruma bağlıdır. Bu nedenle, her bir bileşimin üretimi, kimyasal, mühendislikle ilgili ve ekonomik faktörler değerlendirilerek ayrı ayrı ele alınır.

Ekonomik boyut

Veri eksikliğinden dolayı geleneksel ve yeni prosesin karşılaştırılması mümkün olmamıştır, ancak ekonomik avantajların bir gerekçe teşkil ettiği varsayılmaktadır.

Uygulamanın gerekçesi

Proses optimizasyonu, ekonomi.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[9, Christ, 1999], *010A,B,D,I,X*

4.1.4.3 TPPO'nun arıtılması/bertaraf edilmesi yerine geri dönüştürülmesi

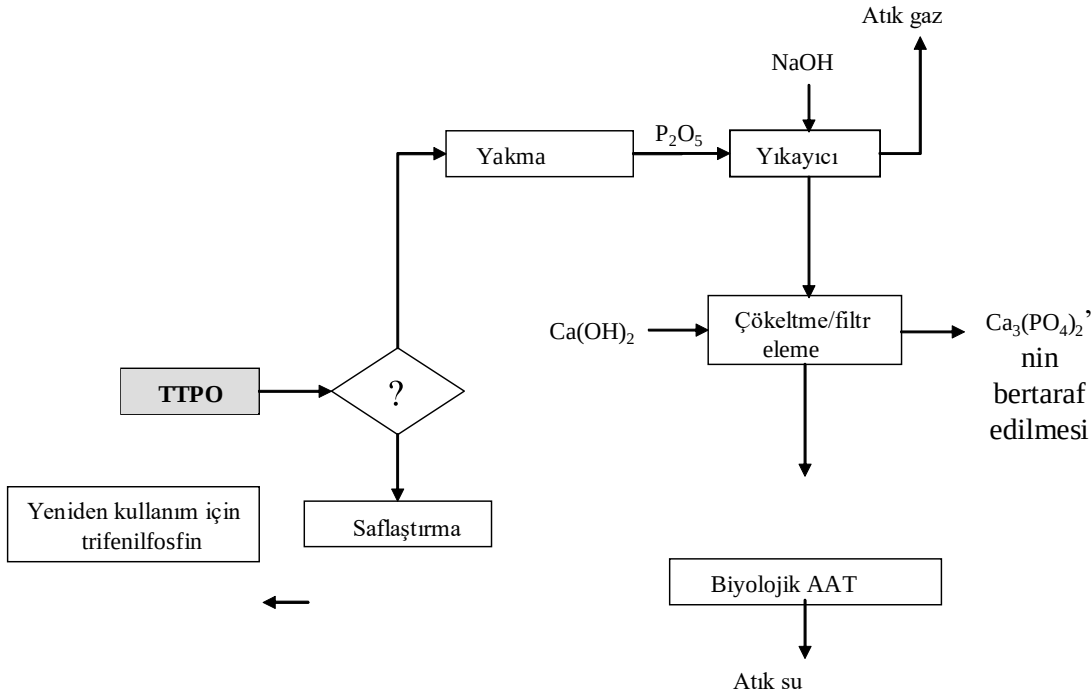
Açıklama

TPPO (triphenyl phosphine oxide), Wittig süreçlerinde stokiyometrik miktarlarda oluşturulan bir kalıntıdır (örnek için bkz. Tablo 4.5). TPPO kolayca bozunmaz ve bir AAT için fosfor kritik bir parametre olabilir. TPPO'nun bertaraf edilmesi için açıklanan arıtma adımları da katı kalıntıların oluşumuna yol açmaktadır ve meydana gelen P_2O_5 , DeNOX katalizörleri üzerinde zehirleyici etkilere sahip olabilir ve filtrelerin tıkanmasına neden olabilir.

Retinoid sentezi için bir C_{15} ünitesinin işlenmesi [6, Ullmann, 2001]			
300 kg başlangıç malzemesi			
Katı kalıntı	TPPO	380 kg	

Tablo 4.5: Wittig prosesinde TPPO oluşturma örneği

Arıtma ve bertaraf etme (Şekil 4.1) yerine, TPPO, Şekil 4.2'de verilen şemaya göre TPP'ye dönüştürülerek ve daha sonraki proseslerde yeniden kullanılabilir.



Şekil 4.1: TPPO'nun bertaraf edilmesi için arıtma adımları

Elde edilen çevresel faydalar

Şekil 4.3'te, TPPO'nun geri dönüştürüldüğü ve dönüştürülmediği Wittig reaksiyonları için genel denklıklar karşılaştırılmaktadır (not: Wittig reaksiyonunun diğer başlangıç veya çıktı malzemeleri denklıkte görünmez). Emisyonlar aşağıdaki gibi azaltılır:

- fosfor bileşikleri: - %100
- atık sudaki klorür: - %66
- CO_2 : - %95.

Elde edilen $Al(OH)_3$, saha içindeki bir AAT'de bir topaklaştırma maddesi olarak kullanılabilir.

Çapraz ortam etkileri

TPPO dönüşümünün ikinci özütlemesinden kaynaklanan atık su akışları.

İşletim verileri

- fosgen üretilir ve hemen reaktöre beslenir; fosgen ve klor gaz geçirmez bir haznede kullanılır ve
- arıtma aşamaları, karıştırılmalı tank reaktörlerinde gerçekleştirilir.

Uygulanabilirlik

Üretilen TPPO miktarı geri dönüşüm için yapılan yatırımı karşılıyorsa uygulanabilir. Ayrıca, saha dışı geri dönüşüm mümkündür.

Saha içinde TPPO geri dönüşümü, sınırlı miktarda TPPO'nun kullanıldığı özel imalat sentezinde muhtemelen ekonomik olarak uygun değildir [62, D1 açıklamaları, 2004].

Ekonomik boyut

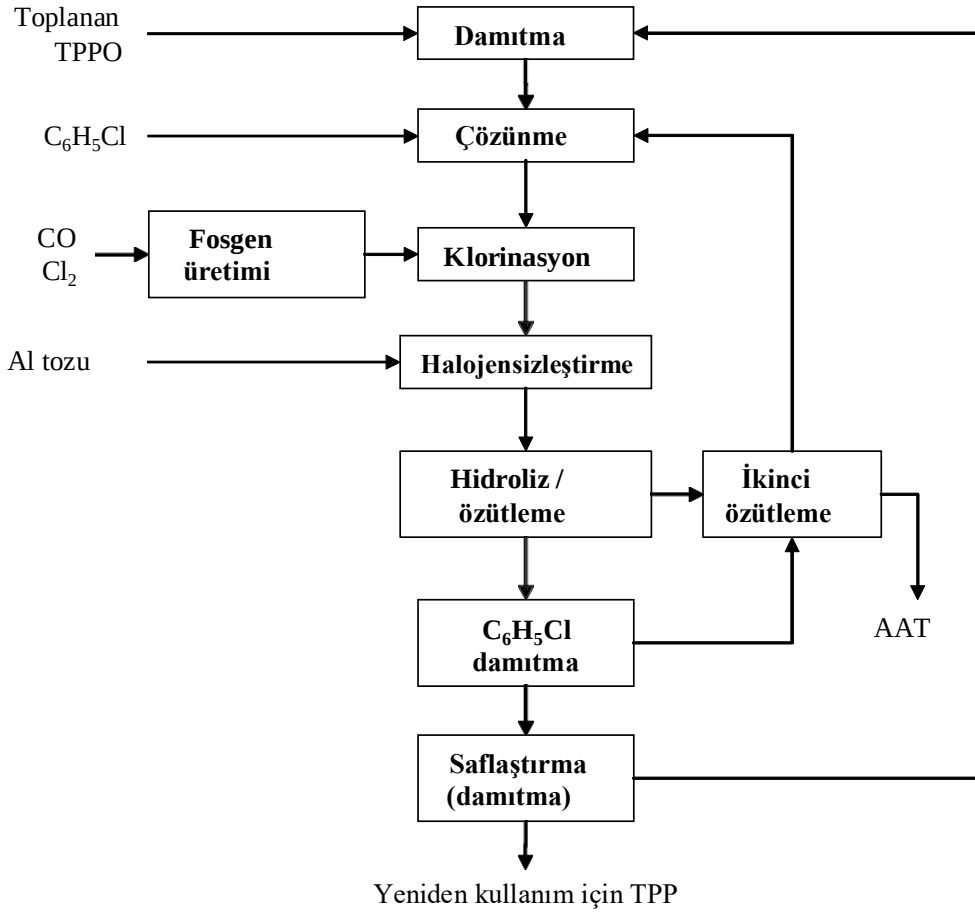
- geleneksel arıtma/bertaraf etme maliyetleri ve elde edilen geri dönüşüm prosesi karşılaştırılmamıştır, ancak ekonomik avantajların bir gerekçe teşkil ettiği varsayılabilir
- sahada fosgen teknolojisinin kurulması gerekiyorsa daha yüksek maliyetler.

Uygulamanın gerekçesi

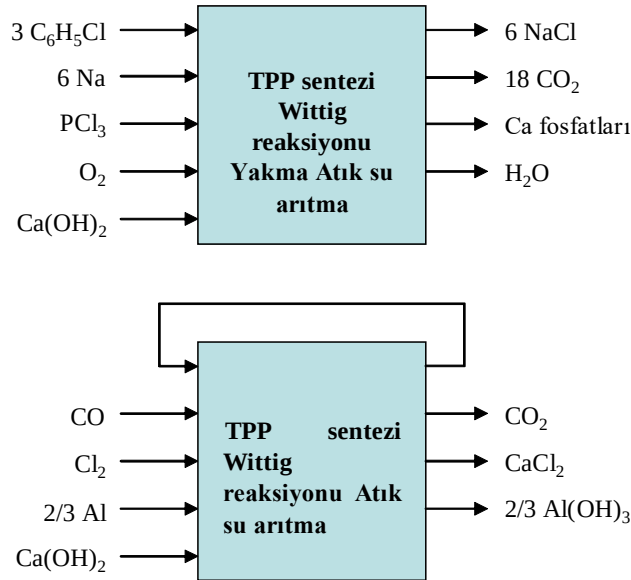
Proses optimizasyonu, ekonomi.

Literatür referansları ve örnek tesisler

036L, [9, Christ, 1999]



Şekil 4.2: TPPO'nun TPP'ye dönüştürülmesindeki adımlar



Şekil 4.3: TPPO'nun geri dönüştürüldüğü ve dönüştürülmediği bir Wittig reaksiyonu için genel denklikler

4.1.4.4 Kimyasal prosesler ile enzimatik proseslerin karşılaştırılması

Açıklama

Kimyasal prosesler yerine enzimatik proseslerin kullanılması çevresel açıdan avantajlıdır. Daha az sentez aşaması (ek modifikasyon veya fonksiyonel grupların korunması yoktur) ve düşük çözücü kullanımı başlıca faydalı etkilerdir. Enerji tasarrufu, daha az güvenlik ve bertaraf etme sorunları ve iyileştirilmiş ürün kalitesi de maliyet avantajlarına yol açar. Enzim, çözelti içinde kullanılabilir veya bir substrat üzerine sabitlenebilir veya çok işlevli bir enzimatik sistemin parçası olarak (örneğin bir reaksiyon ortamında serbest gezen veya bir substrat üzerinde sabit olan canlı hücreler içinde) kullanılabilir.

Elde edilen çevresel faydalar

6-aminopenisilanic asit üretiminden bir örnek Tablo 4.6'da sunulmuştur:

Kimyasal yöntem	Enzimatik yöntem
<i>Reaktanların tüketimi</i>	
1000 t Penisilin G, potasyum tuzu	1000 t Penisilin G, potasyum tuzu
800 t N,N-dimetil anilin	
600 t fosfor pentaklorür	
300 t dimetil diklorosilan	
	45 t amonyak
	0,5 – 1 t biyokatalizör
<i>Çözücü tüketimi (geri kazanılabilir, kısmen bertaraf için)</i>	
	10000 m ³ su
4200 m ³ dikloro metan	
4200 m ³ bütanol	

Tablo 4.6: Enzimatik ve kimyasal proseslerin karşılaştırılması 1000 t Penisilin G'nin dönüştürülmesi için tüketim seviyeleri

Çapraz ortam etkileri

Daha yüksek su tüketimi.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Teknik fizibilite ayı bir şekilde değerlendirilmelidir.

Çevresel avantajları olan diğer örnekler [46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]:

- Aspartam
- 7-amino sefalosporanik asit
- antikonvülsif LY300164.

Bir sahada API üretiminin mevcut İyi İmalat Uygulamaları (cGMP) kurallarına uyulmasını veya ABD Gıda ve İlaç İdaresi (FDA) tarafından onaylanmasını gerektirdiği durumlarda, proses değişiklikleri sadece gerekli değişiklik prosedürü yerine getirilerek gerçekleştirilebilir. Bu, mevcut proseslerin yeniden tasarlanması için ciddi bir engel teşkil etmektedir.

Ekonomik boyut

Maliyet avantajları.

Uygulamanın gerekçesi

Maliyet avantajları.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[9, Christ, 1999, 46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]

4.1.4.5 Katalitik indirgeme

Açıklama

Endüstriyel ölçekte gerçekleştirilen indirgeme proseslerinin çoğu, katalitik hidrojenasyon ile gerçekleştirilebilir. Bu, örneğin demir ile indirgeme durumunda büyük miktarlarda atık akışlarının oluşumuna yol açan diğer indirgeme maddelerinin stokiyometrik miktarlarda kullanımını önler.

Elde edilen çevresel faydalar

Atık akışı oluşumunun önlenmesi, ayrıca bkz. Tablo 4.32.

Çapraz ortam etkileri

Hidrojenasyon, geri kazanılması/geri dönüştürülmesi gereken katalizörler gibi ağır metal bileşiklerinin kullanımını gerektirebilir.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Endüstriyel ölçekte çoğu indirgeme prosesine uygulanabilir [6, Ullmann, 2001], ancak yine de Organik İnce Kimyada diğer indirgeme maddeleri belirleyici özel avantajlara sahip olabilir [62, D1 açıklamaları, 2004]. Seçici katalitik prosesler, stokiyometrik reaksiyonlardan genellikle üstündür [10, Anastas, 1996, 46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003].

Fe ile indirgemedan katalitik indirgemeye geçiş adımına ilişkin bir örnek için bkz. [9, Christ, 1999]

İndirgeme proseslerinden kaynaklanan demir oksidin pigment olarak kullanıldığı durumlar vardır [62, D1 açıklamaları, 2004].

Ekonomik boyut

- geleneksel bir reaktöre kıyasla hidrojenasyon ekipmanları için daha yüksek yatırım maliyetleri
- kalıntılar için daha düşük bertaraf etme maliyetleri
- katalizörün geri kazanım maliyeti
- daha fazla güvenlik gereksinimi [99, D2 açıklamaları, 2005].

Uygulamanın gerekçesi

- reaksiyonun seçiciliği
- daha büyük üretim miktarına sahip ürünler için daha yüksek verimlilik
- kalıntılar için bertaraf etme maliyetleri.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[6, Ullmann, 2001, 10, Anastas, 1996, 16, Winnacker ve Kuechler, 1982, 46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003], *067D,I*

4.1.4.6 Mikro yapılı reaktör sistemleri**Açıklama**

Kimyasal reaksiyon mühendisliğindeki mikro reaksiyon teknolojisi, son yıllarda olağanüstü gelişmeler kaydetti ve artık endüstriyel ölçekte de uygulanıyor.

Mikro reaktörler, aşağıdaki özelliklere sahip, milimetre altı büyüklüklerde üç boyutlu yapılardır:

- ☐ esas olarak çok kanallı reaktörler
- ☐ 10 ila birkaç 100 mikrometre arasında çaplar
- ☐ 10000 ila 50000 m²/m³ özgül yüzey
- ☐ ısı transferi açısından yüksek performans
- ☐ kısa difüzyon süreleri, kütle transferinin reaksiyon hızı üzerindeki düşük etkisi
- ☐ izotermal koşulların mümkün olması.

Şekil 4.4'te, aynı anda karıştırma, reaksiyon ve ısı transferi gerçekleştirilen paslanmaz çelik bir sistemde bir vitamin öncüsünün sentezi için kullanılan beş plakalı bir mikro reaktör gösterilmektedir [6, Ullmann, 2001]. Gerekli miktarda ürün elde etmek için belirli sayıda mikro reaktörün diziler halinde paralel olarak çalıştırılması gerekir.



Şekil 4.4: Bir vitamin öncüsünün sentezi için beş plakalı mikro reaktör

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ mümkün olan daha yüksek verimlilik (proses yoğunlaştırma) sayesinde daha az atık akışı
- ☐ doğal reaktör güvenliği
- ☐ daha yüksek verim ve daha az yan ürün.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

- ☐ 2 ml'lik tipik hücre boyutları
- ☐ 1 – 10 ml/dakika düzeyinde sürekli akış hızı
- ☐ 140 g/saate kadar üretim çıktısı.

Uygulanabilirlik

[6, Ullmann, 2001]: Mikroreaktörlerde yüksek sıcaklıklı reaksiyonlar, katalizörlü reaksiyonlar ve fotokimyasal reaksiyonlar gibi çeşitli reaksiyonlar başarıyla test edilmiştir.

Üretim örnekleri [69, Wuthe, 2004]:

- ☐ özel kimyasallar için 80 ton/yıl üretim kapasitesi
- ☐ organik pigment üretimi (20 ton/yıl).

Diğer örnekler:

- ☐ *094I*: kesikli proseslerin egzotik veya zor klasik kimya ile değiştirilmesi
- ☐ *095A,I*: ara ürünlerin ve API'ların fason geliştirme çalışmaları ve imalatı.

Ekonomik boyut

Tablo 4.7'de, bir hazırlama kabında ve bir mikro reaktörde pilot üretim için maliyetlerin bir karşılaştırması verilmiştir. En önemlisi, bir ürünü laboratuvarından üretim ölçeğine getirmenin maliyetler üzerindeki etkisidir, çünkü normalde uygulanan ölçek büyütme yerine reaktör sayısı artırılır.

	50 litrelik hazırlama kabı	Mikro reaktör dizisi
Yatırım	96632 EUR	430782 EUR
Ölçek büyütme çalışması	10 adam gün	0 adam gün
Ortalama verim	%90	%93
Özgül çözücü tüketimi	10,0 l/kg	8,3 l/kg
Tesis başına gerekli personel	2 kişi	1 kişi
Üretim hızı	427 kg/yıl	536 kg/yıl
Özgül üretim maliyeti	7227 EUR/kg	2917 EUR/kg
Mikro reaktör dizisinin maliyet avantajı		2308529 EUR/yıl
Yatırımın geri dönüş süresi		0,14 yıl

Tablo 4.7: Bir hazırlama kabında ve mikro reaktörde pilot üretim için maliyetlerin karşılaştırılması

Uygulamanın gerekçesi

Daha yüksek verim, proses yoğunlaştırma.

Literatür referansları ve örnek tesisler

094I, *095A,I*, [6, Ullmann, 2001, 40, Schwalbe, 2002, SW, 2002 #70, 69, Wuthe, 2004], [78, Boswell, 2004], [94, O'Driscoll, 2004], [70, SW, 2002] ve içindeki referanslar

4.1.4.7 İyonik sıvılarda reaksiyonlar**Açıklama**

Reaksiyonlar, organik çözücülerle karışmayan ve ölçülebilir buhar basıncı göstermeyen iyonik sıvılarda gerçekleştirilebilir. Dolayısıyla, VOC seviyeleri önemli düzeyde azalır. İyonik Sıvılar kullanan bifazik asit süpürme artık endüstriyel ölçekte uygulanmaktadır. Avantajları arasında gaz halinde HCl açığa çıkmaması, daha iyi ısı transferi, kolay sıvı-sıvı ayrımı, daha yüksek seçicilik, mevcut tesislerde kullanılabilirlik, kostik soda ile yapılan basit bir işlemle iyonik sıvının kolay geri dönüşümü (%98) yer almaktadır.

İyonik sıvılar nedir?

İyonik sıvılar, erime noktaları 100 °C'nin altında, genellikle oda sıcaklığından bile daha düşük olan organik tuzlardır. Kimyasal reaksiyonlarda kullanılan geleneksel organik çözücülerin yerine son zamanlarda giderek daha fazla kullanılmaktadırlar. En yaygın olanları imidazolyum ve piridinyum türevleridir, ancak bu amaçla fosfonyum veya tetrakilamonyum bileşikleri de kullanılabilir. Son zamanlarda çevre dostu halojen içermeyen iyonik sıvılar piyasaya sürülmektedir.

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ reaksiyon hızını artırma, daha yüksek seçicilik ve daha yüksek verim, dolayısıyla daha az miktarda atık akışı
- ☐ VOC'lerin yerini almaları

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

İlgili duruma bağlıdır.

Uygulanabilirlik

036L, organik bir işlemde çok yönlü malzemelerin ilk ticari kullanımı olan alkoksifenilfosfinlerin üretiminde iyonik bir sıvı kullanılmaktadır. Üretim, yüksek sıcaklıklarda bir kesikli reaktörde çok tonlu ölçekte gerçekleştirilir. Proses sırasında iyonik sıvı, saf üründen berrak bir sıvı faz olarak ayrılır ve geri dönüştürülür [65, Freemantle, 2003].

Olası uygulamalar şunlardır [66, Riedel, 2004]:

- ☐ Sentetik ve katalitik amaçlar için bir çözücü olarak (örneğin Diels-Alder siklo ekleme reaksiyonları, Friedel-Craft asilasyon ve alkilasyonu, hidrojenasyon ve oksidasyon reaksiyonları ve Heck reaksiyonlarında)
- ☐ Özütleme ve ayırma teknolojilerinde organik bir çözücü veya su ile birlikte iki fazlı bir sistem olarak
- ☐ Homojen katalizörlerin kolay geri dönüşümü için özel işlevselleştirmeye gerek olmadan katalizör immobilizasyonu olarak
- ☐ Elektrokimyada elektrolitler olarak.

Ekonomik boyut

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın gerekçesi

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[62, D1 açıklamaları, 2004], [65, Freemantle, 2003], *036L*

4.1.4.8 Kriyojenik reaksiyonlar**Açıklama**

Reaksiyonlar, çok düşük sıcaklıklarda (-50 ila -100 °C) çalışan kriyojenik kesikli reaktörlerde gerçekleştirilebilir. Düşük sıcaklık, kesikli reaktörün uygun bir sıvı ile dolaylı olarak soğutulmasıyla üretilir. Bu sıvının soğutulmasında da sıvı azot kullanılır.

Elde edilen çevresel faydalar

Aşırı soğuk altında, bazı izomerik veya stereoizomerik reaksiyonların verimi %50'den %90'ın üzerine çıkarılabilir. Bu, pahalı ara ürünlerden ve önceki tüm reaksiyon adımları üzerinde etkisi olan atık akışlarının azaltılması bakımından önemli tasarruflar sağlar. Bu aynı zamanda, APT'dan veya ara üründen safsızlıkları ayırmak için gerekli olabilecek diğer saflaştırma adımlarından kaynaklanan ek atık akışlarını ve çalışmalarını da önler.

Çapraz ortam etkileri

Sıvı azot kullanımı nedeniyle daha yüksek enerji talebi.

İşletim verileri

-50 ila -100 °C arasındaki sıcaklıklar gereklidir.

Uygulanabilirlik

İlgili sentez görevine bağlıdır.

Ekonomik boyut

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın gerekçesi

Seçicilik ve yüksek reaksiyon verimi.

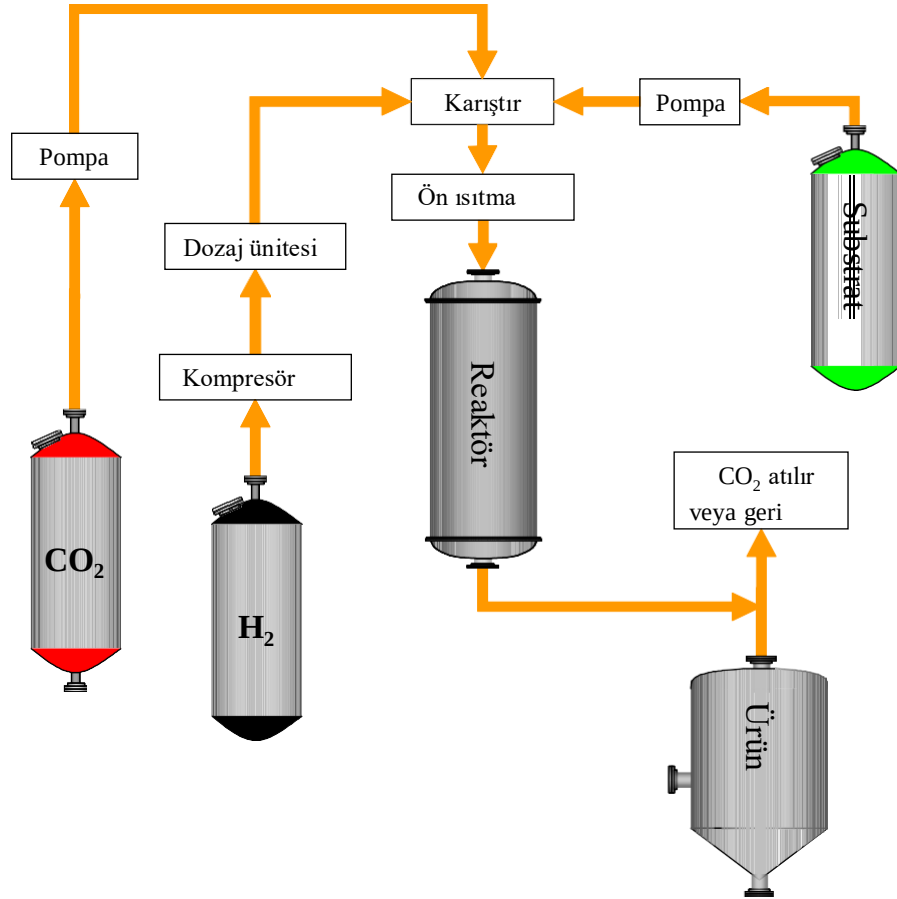
Literatür referansları ve örnek tesisler

[62, D1 açıklamaları, 2004], *065A,I*, 083A,I*, *084A,I*

4.1.4.9 Süper kritik CO₂'deki reaksiyonlar

Açıklama

Reaksiyonlar, hidrojenasyonlar için Şekil 4.5'te gösterildiği gibi bir süper kritik reaktör sistemi kullanılarak süper kritik CO₂'de (73,8 bar/31 °C'deki süper kritik nokta) gerçekleştirilebilir. Süper kritik CO₂, çözücünün yerini alır ve n-hekzan ile benzer özellikler gösterir. Reaksiyon artık kütle transferi kontrollü değildir ve hidrojen sonsuz çözünürlük gösterir. Basınç, sıcaklık, kalma süresi ve hidrojen konsantrasyonu gibi reaksiyon koşulları bağımsız olarak manipüle edilebilir. Reaksiyon tamamlandığında, basınç düşürülerek CO₂ buharlaştırılır.



Şekil 4.5: Süper kritik reaktör sistemi

Elde edilen çevresel faydalar

- düşük/VOC yok
- daha az atık akışı
- daha yüksek seçicilik
- daha yüksek verim.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

73,8 bar/31 °C'nin üzerinde.

Uygulanabilirlik

Hidrojenasyonun yanı sıra geliştirilmekte olan bazı reaksiyon türleri şunlardır:

- ☐ alkilasyon
- ☐ asit katalizli reaksiyonlar/eterleştirmeler
- ☐ hidroformilasyon.

Ekonomik boyut

Süper kritik CO₂'deki reaksiyonlar, maliyetli proseslerdir, ancak seçicilik, enerji kullanımının azaltılması, ürün saflaştırma ve çözücülerin bertaraf edilmesine ilişkin maliyetlerden tasarruflar sayesinde bu maliyetler karşılanır.

Uygulamanın gerekçesi

Doğal olarak “ayarlanabilir” bir sistem sayesinde seçicilik.

Literatür referansları ve örnek tesisler

021B,I

4.1.4.10 Bütillityum ikamesi

Açıklama

Bütillityum, aromatik kimyada hidrokarbonların protondan arındırılması veya metalasyon için güçlü bir baz olarak organik sentezde kullanılır. Reaksiyon, genellikle sadece termal oksidasyon yoluyla kontrol edilebilen yüksek miktarda uçucu bütan (kaynama noktası: -0.5 °C) oluşturabilir.

Bütillityum, daha düşük uçuculuğa sahip diğer alkiliteum bileşikleriyle değiştirilebilir (örneğin 68,7 °C kaynama noktasına sahip hekzan üreten heksillityum).

Elde edilen çevresel faydalar

- VOC emisyonlarının azaltılması
- belirli durumlarda, gelişmiş boru sonu tekniklerinden kaçınılması.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

Daha fazla temizleme işlemi ve dolayısıyla ek kaynak tüketimi gerektirebilen daha az uçucu yan ürünlerin (örneğin dodekan) olası üretimi (radikal bir dimerizasyon prosesinin bir sonucu olarak).

Uygulanabilirlik

Bir örnekte, heksillityumun reaktivitesi bütillityumunkine benzer ve bu nedenle esas olarak aynı uygulamalar için kullanılabilir [6, Ullmann, 2001].

Ekonomik boyut

- ikame alkiliteum için muhtemelen daha yüksek satın alma maliyetleri
- pazarda ikame alkiliteumun sınırlı düzeyde mevcut olması
- daha az azaltma tekniğine ihtiyaç duyulduğundan daha düşük maliyetler.

Uygulamanın gerekçesi

VOC emisyonlarının azaltılması, ekonomi.

Literatür referansları ve örnek tesisler

025A,I

4.1.5 Doğal ürünlerden özütleme

4.1.5.1 Sıvı CO₂ ile doğal ürünlerden özütleme

Ayrıca bkz. Bölüm 4.1.4.9.

Açıklama

Süper kritik CO₂ (73,8 bar/31 °C'deki süper kritik nokta), hekzana benzer özellikler göstererek bir özütleme işlemindeki çözücünün yerini alabilir. CO₂ uygun basınçların uygulanmasıyla kolayca geri dönüştürüldüğünden, tipik özütleme çözücüsünün uzaklaştırılması sorunu olmadan yüksek kalitede ve saflıkta özütler elde edilebilir.

Elde edilen çevresel faydalar

- VOC emisyonu yok, VOC geri kazanımı/azaltımı gerekli değil
- yüksek verimlilik
- ekstrenin saflaştırılması için daha az çaba.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

73,8 bar'ın üzerindeki basınçlar gereklidir.

Uygulanabilirlik

Süper kritik CO₂'nin çözücü özelliklerinin belirli bir özütün verimli bir şekilde elde edilmesini sağladığı durumlarda uygulanabilir. Isıya duyarlı malzemeyi izole etmek için tercih edilen yöntemdir.

[46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]'ten bir örnek: Baharatlardan veya diğer kuru ham maddelerden düşük uçuculuğa sahip kokuların özütlenmesi.

Ekonomik boyut

Sermaye-yoğun bir prosestir. Ayrıntılı bilgi verilmemiştir, ancak ekonomik avantajlar, uygulama için bir gerekçe olarak kabul edilebilir.

Uygulamanın gerekçesi

Bilgi verilmemiştir, ancak ekonomik avantajlar, uygulama için bir gerekçe olarak kabul edilebilir.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]

4.1.5.2 Karşı akımlı bant özütlemesi

Açıklama

Bitkisel materyallerin özütlenmesinde ulaşılan özütleme verimleri, proses tekniğine, bitki materyali kalitesine ve hedeflenen bileşiklere bağlı olarak %10 ila %0,1 arasında değişiklik gösterir veya hatta daha da düşük olabilir. Bu, nihai ürün miktarına kıyasla atık akışlarının miktarının önemli düzeyde olduğu anlamına gelir. Atık akışlarının miktarını azaltmak için özütleme verimini maksimize etmek (örneğin karşı akımlı bant özütlemesi kullanılarak) önemlidir.

Elde edilen çevresel faydalar

Daha yüksek özütleme verimleri.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomik boyut

Daha yüksek verim sayesinde maliyet avantajları ve artık malzemenin bertaraf edilmesi için daha düşük maliyetler.

Uygulamanın gerekçesi

Verimlilik artışı.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[62, D1 açıklamaları, 2004], *065A,I*

4.1.5.3 Özütleme sonucu oluşan artık bitki materyalinin yeniden kullanımının sağlanması

Açıklama

"İdeal" bir özütleme çözücüsü aşağıdaki gereksinimleri karşılar:

- yüksek, seçici çözme kapasitesi: sadece gerekli özüt elde edilir ve besleme materyalinin diğer bileşenleri çözünmez
- düşük özgül ısı, bağıl yoğunluk ve buharlaşma ısısı
- yanıcı değildir, hava ile patlayıcı karışımları oluşmaz
- toksik değildir
- özütleme ekipmanları üzerinde aşındırıcı olmayan işlemler
- besleme materyaline iyi nüfuz etme yeteneği, koku veya tatlarını etkilemeden özütten ve özütleme kalıntısından kolay ve tam olarak uzaklaştırma
- kimyasal olarak tanımlanmış, homojen ve kararlıdır; çok yüksek olmayan sabit bir kaynama noktasına sahiptir.

Hiçbir çözücü bu koşulların hepsini karşılamaz ve her bir özütleme işlemi için optimum çözücü bulunmalıdır.

Kolayca bozunabilen çözücülerin kullanımı, özütleme kalıntısının basit bir şekilde bertaraf edilmesini ve potansiyel olarak yeniden kullanılmasını sağlar.

Elde edilen çevresel faydalar

Özütleme sonucu oluşan artık bitki materyalinin yeniden kullanımının sağlanması.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomik boyut

Artık malzemenin bertaraf edilmesi için daha düşük maliyetler.

Uygulamanın gerekçesi

Verimlilik artışı.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[62, D1 açıklamaları, 2004], *065A,I*

4.1.6 Güvenlik değerlendirme

Güvenlik değerlendirme, önemli çevresel etkileri olabilecek kazaların önlenmesine yardımcı olabileceği için bu belgede sunulmuştur. Ancak bu konu belgede tam olarak ele alınamamıştır. Proses güvenliği alanı burada sunulandan çok daha geniş bir kapsama sahiptir ve bu bölüm ilk genel bakış olarak ele alınmalıdır. Bölüm 4.1.6.3'te, ek bilgi için bir referans listesi yer almaktadır.

4.1.6.1 Kimyasal reaksiyonların fiziko-kimyasal güvenlik değerlendirme

Açıklama

Bir tesiste belirli bir prosesdeki bir reaksiyon için yapılandırılmış bir güvenlik değerlendirme, Şekil 4.6'da verilen şemaya göre gerçekleştirilebilir. Değerlendirme, normal işletim (bkz. Şekil 4.7) için gerçekleştirilir ve kimyasal proses sapmalarından ve tesisin işletimindeki sapmalardan kaynaklanan etkileri hesaba katar (bkz. Tablo 4.8).

Maddelerin ve reaksiyonların ilgili tüm fiziko-kimyasal güvenlik verileri, gerekli ekipmanların yanı sıra teknik ve organizasyonel güvenlik önlemler göz önünde bulundurularak değerlendirilmelidir. Hesaba katılması gereken önemli fiziko-kimyasal parametrelerden bazıları şunlardır:

- hem ilgili reaksiyon hem de potansiyel ikincil reaksiyonlar (örneğin ayrışma) için reaksiyon entalpileri (aH_R)
- muhtemel gaz çıkışı (M) ve gaz çıkış hızı (dM/dT) veya reaksiyon ya da olası ayrışmadan elde edilen ilgili parametreler
- uygun olduğu durumlarda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ısı üretim hızı (dQ_R/dt)
- sistemin toplam ısı giderme kapasitesi (dQ_K/dt)
- proses koşulları altında ilgili maddelerin ve reaksiyon karışımlarının termal kararlılığı için limit sıcaklık (T_{exo})
- reaksiyon entalpisinde veya gaz oluşumunda artışa ya da limit sıcaklığın (T_{exo}) azalmasına yol açan yeni istenmeyen ürünlerin veya yan ürünlerin oluşması

Bir prosesin yeterince kontrol edilebilmesini sağlamaya yönelik önlemler şunları içerir (önem sırasına göre verilmemiştir):

Önleyici tedbirler

(tercihen)

- organizasyonel tedbirler
- kontrol mühendisliği tekniklerini içeren kavramlar
- reaksiyon durdurucular
- acil soğutma

Tasarım tedbirleri

- basınca dayanıklı yapı
- yeterli yakalama kapasitesine sahip basınç tahliye sistemi

Elde edilen çevresel faydalar

Büyük kazaların ve madde salımlarının önlenmesi.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Kimyasal reaksiyonlara benzer ve diğer işlemlere de uygulanabilir (örneğin kurutma veya damıtma). Önemli güvenlik örnekleri arasında, organik tozların veya çözücü buharlarının kullanımı yer alır.

Ekonomik boyut

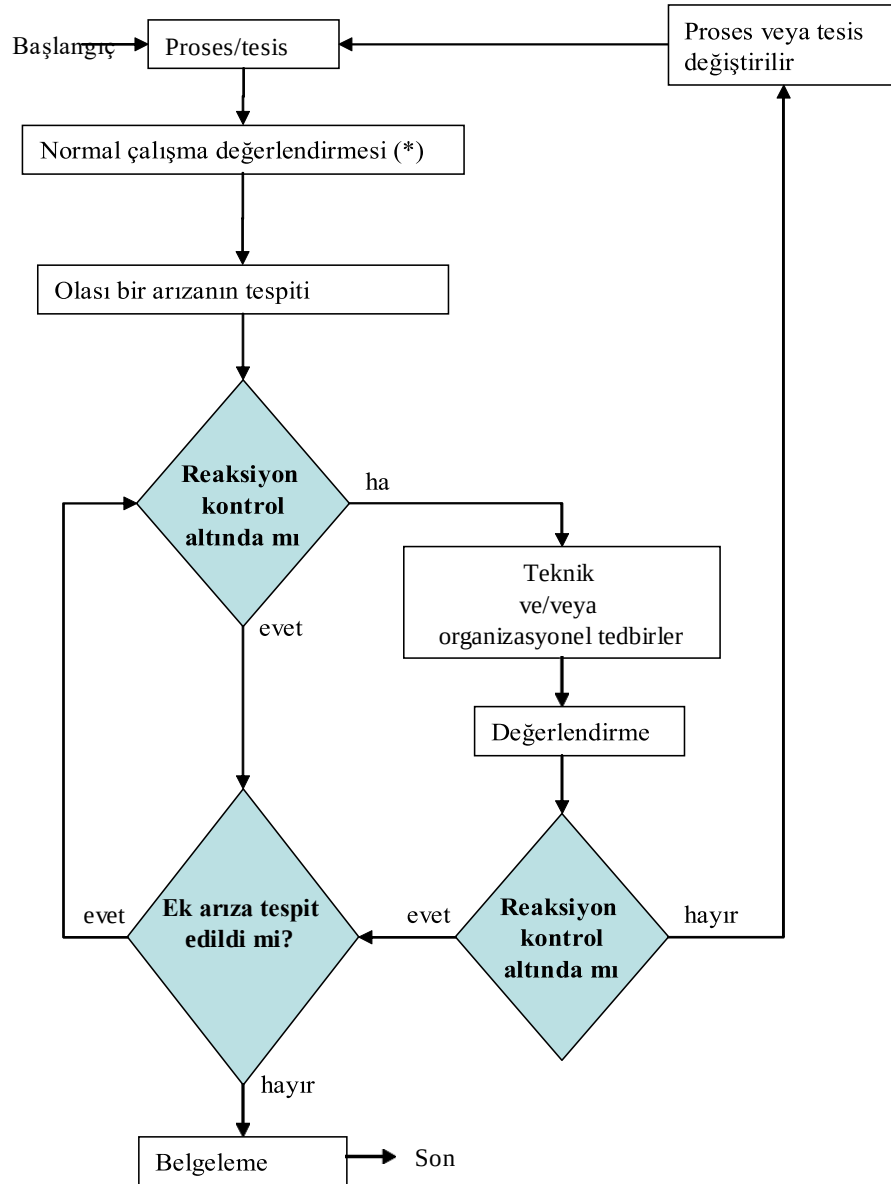
- güvenlik önlemleri için ek maliyetler
- basınca dayanıklı yapı durumunda yüksek maliyetler.

Uygulamanın gerekçesi

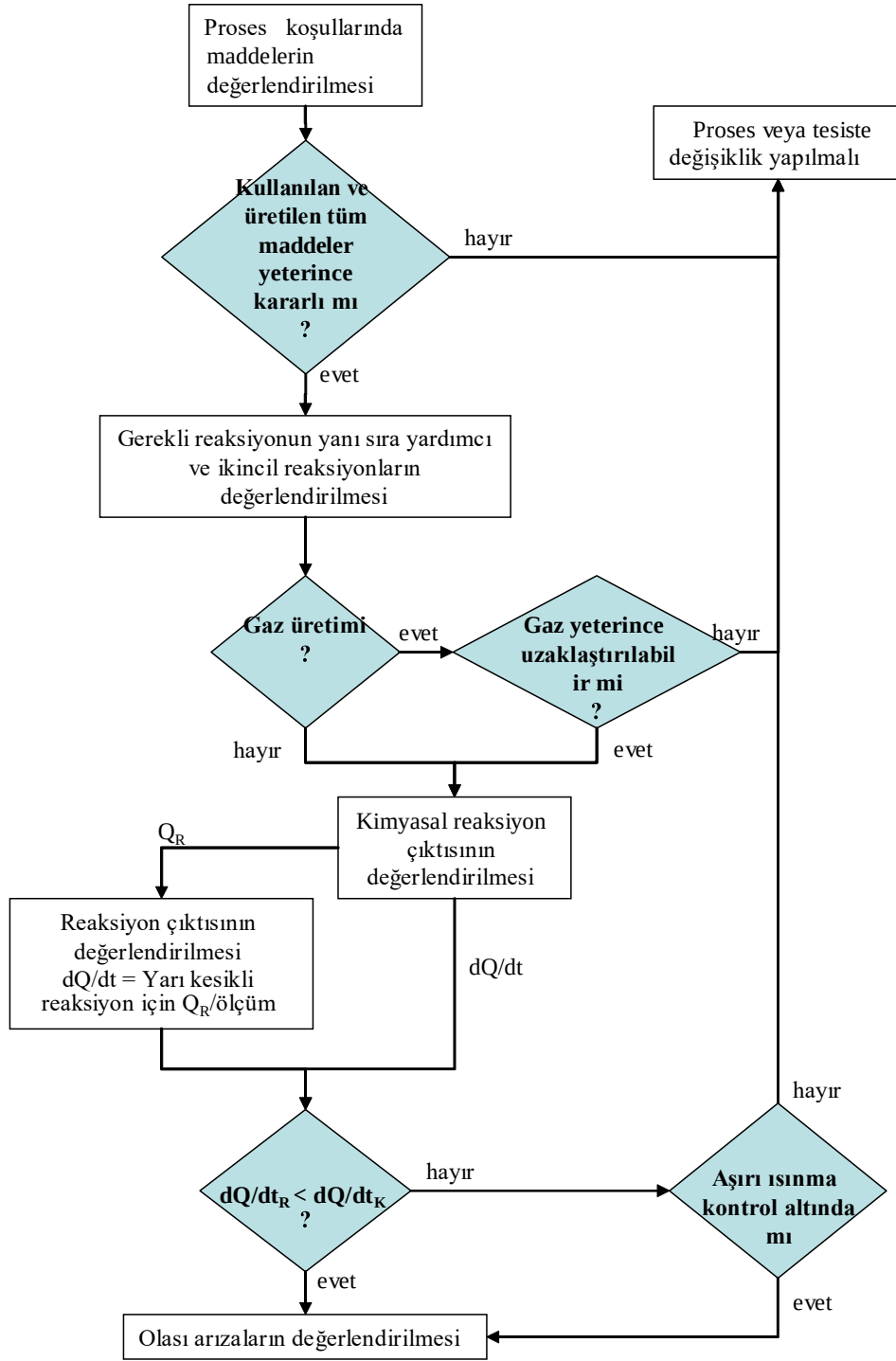
Proses güvenliği.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[42, TAA, 1994], [100, TAA, 2000] ve içindeki literatür.



Şekil 4.6: Güvenlik değerlendirme prosedürü Not: (*) bkz. Şekil 4.7



Şekil 4.7: Normal işlemler için yinelemeli değerlendirme stratejisi

Arızanın sebebi	aH_R	dM/dt	$(dQ_R/dt) - (dQ_K/dt)$	T_{exo}	an subst.
Kimyasal proseslerdeki sapmalardan kaynaklanan etkiler					
Başlangıç malzemeleri (özellikler, nitelikler), örneğin: - katalitik etkili kontaminasyon - artan/azalan konsantrasyon - önceki kullanımdan kalan artıklar - aktivatörlerin/inhibitörlerin ayrışması (örneğin uzun süreli depolamanın bir sonucu olarak)					
Başlangıç malzemelerinin/yardımcı malzemelerin varlığı, örneğin: - kullanılan çözücü - çözelti etkinleştirici - aktivatör/inhibitör					
Ölçüm, örneğin: - yanlış madde, yanlış miktarlar/oranlar - değiştirilen ölçüm sırası - yanlış ölçüm hızı					
Reaksiyon koşulları, örneğin: - pH değerinde değişiklik - sıcaklık artışı/azalması - reaksiyon/kalma süresi, reaksiyon başlangıcında gecikme - yan ürünlerin/kalıntıların artması					
Karıştırma, örneğin: - yetersiz çalkalama - katıların/katalizörlerin ayrılması					
Tesisin işletimindeki sapmalardan kaynaklanan etkiler					
Yardımcı enerjinin varlığı, örneğin - basınçlı hava, azot - elektrik akımı - ısıtma ortamı, soğutma ortamı - havalandırma					
Isıtma/soğutma ortamı (sıcaklık), örneğin: sıcaklığın, güvenli proses işletimi için tanımlanan değeri aşması/bu değerin altında kalması					
Proses ekipmanları, örneğin: arıza					
Malzeme akışları, örneğin: - pompaların/vanaların arızası - vanaların yanlış çalıştırılması - hatların/vanaların/bağlantıların tıkanması (özellikle havalandırma boruları) - tesisin diğer kısımlarından geri akış					
Dolum seviyesi, örneğin: - aşırı doldurma - bir boşaltma valfinden sızıntı - yoğunlaştırıcıların (ısı eşanjörleri) taşması					
Çalkalama. örneğin: - arıza - artan viskozite - ısının mekanik olarak uygulanması					
Bileşenlerin bütünlüğü korozyon (özellikle ısı transfer sistemlerinden/sistemlerine malzeme taşması nedeniyle)					

mekanik hasar					

Tablo 4.8: Kimyasal prosesler veya tesisin işletimindeki sapmalardan kaynaklanan etkiler

4.1.6.2 Kontrolsüz reaksiyonların önlenmesi hakkında

Açıklama

Kontrolsüz bir reaksiyonun sonuçları ciddi olabilir. Bu nedenle tesislerde, benzer olayların tekrarını önlemek için proses tasarım kontrolü ve ölçüm cihazlarının ve ara kilitlerin kullanımıyla reaksiyon sapmaları için elverişli koşulların önlenmesine odaklanılmalıdır. Tesislerde kontrolsüz reaksiyonları önlemek için aşağıdaki adımlar atılmalıdır:

- doğal güvenliği artırmak için proseslerde değişiklik yapılması. İdari kontrollere olan bağımlılığı azaltmak için doğası gereği daha güvenli proseslerin göz önünde bulundurulması
- insan hatası olasılığının en aza indirilmesi
- aşırı basınç ve bunun sonucunda kabın çatlamasına neden olabilecek olayların anlaşılması
- geçmiş olaylardan çıkarılan derslerin kullanılması. Kalite kontrol ve operatör hatası konularının ötesine geçilerek gerçek temel nedenlerin belirlenmesi
- Standart İşletim Prosedürlerinin (SİP'ler) değerlendirilmesi
- çalışanların eğitim ve gözetiminin değerlendirilmesi
- kontrolsüz reaksiyonları engelleme tedbirlerinin (örneğin nötralizasyon, söndürme) değerlendirilmesi
- acil yardım sisteminin etkinliğinin değerlendirilmesi.

Elde edilen çevresel faydalar

Kontrolsüz reaksiyonların ve ilgili sonuçların önlenmesi.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir; özellikle ekzotermik reaksiyonlarda. Ayrıca oto reaksiyon potansiyeli olan depolanmış ürünler için de uygundur (örneğin akrilnitril için sıcak depolama deneyleri).

Ekonomik boyut

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın gerekçesi

Kazaların ve bunun sonucunda çevreye salınan emisyonların önlenmesi.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[72, EPA, 1999]

4.1.6.3 Faydalı bağlantılar ve ek bilgi

- Barton, J., R. Rogers (Eds.) (1993). “Chemical Reaction Hazards – a Guide”, ICgemE, Rugby, GB
- Bretherick, L. (1990). “Handbook of Reactive Chemical Hazards”, 4. ed., Butterworths, London
- Grever, T. (1994). “Thermal Hazards of Chemical Reactions”, Elsevier, Amsterdam
- Process Safety Progress (dergi), erişim adresi:
<http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/jhome/107615864>
- Steinbach, J. (1995). “Chemische Sicherheitstechnik”, VCH Weinheim
- Technische Regel für Anlagensicherheit - TRAS 410 Erkennen und Beherrschen exothermer chemischer Reaktionen, Reihe 400 Sicherheitstechnische Konzepte und Vorgehensweisen, Fassung April 2000, (Bundesanzeiger Nr. 166a vom 05.09.2001); Technischer Ausschuss für Anlagensicherheit - Sicherheitstechnische Regel des TAA. Erişim adresi: http://www.sfk-taa.de/Berichte_reports/TRAS/tras_neu.htm.

4.2 Çevresel etkilerin en aza indirilmesi

4.2.1 Son teknolojileri içeren çok amaçlı bir tesis

Açıklama

Yeni üretim sahası *037A,I*, eczacılık ürünleri üretmektedir ve kiral sentez, biyokataliz, Grignard reaksiyonları, Friedel-Crafts reaksiyonları, brominasyon, klorinasyon, aromatik ikameler, metal hidrit indirgemeleri gibi reaksiyonlar gerçekleştirmektedir.

Başlıca hususlar aşağıdaki gibi ele alınmıştır:

- VOC emisyonlarını kontrol etmek için ekstra yoğunlaştırıcılar, kriyojenik yoğunlaştırma, yıkama, termal oksidasyon gibi çeşitli teknikler değerlendirilmiştir. Bunların arasından termal oksidasyon seçilmiştir çünkü bu sayede sahadaki tüm olası emisyonlar bir kerede arıtılabilir. Ayrıca, termal oksitleyici tesis için bir enerji sağlayıcısı olarak kullanılabilir.
- Kalıntı üretimi için karakteristik değer, her bir ton ürün başına yaklaşık 15 ton kalıntıdır. Ürünler, 100 ton/yıl/ürün miktarına kadar üretilmektedir. Çoğu durumda kalite ve saflık gereksinimleri nedeniyle geri dönüşüm döngüleri mümkün değildir. Yalnızca halojenli bileşikler veya tuzlar gibi kontamine olmuş çözeltiler bir atık arıtma tesisine gönderilerek bertaraf edilir.
- Çamurun yurt dışında işlenmesi gerektiğinden, prosesleri daha seçici hale getirmek ve dolayısıyla AAT'de daha az çamur üretmek için bir çalışma yürütülmektedir.
- Kalıntıları önlemeye yönelik diğer önlemler şunları içerir: Proseslerde enzimlerin kullanılması, reaksiyonların daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi, reaksiyon tamamlandıktan sonra rasemik forma dönüştürülmesi
- **Kontrolün kaybolması riski** olan bir proses vardır. Reaksiyonun talimatlara göre çalışıp çalışmadığını kontrol etmek için başlatma sırasında reaktörde sıcaklık ölçülür. Sıcaklık alarm ayar noktasının üzerine çıkarsa **reaksiyon söndürülür**.

Tesis, yayılan emisyonları en aza indirecek ve enerji verimliliğini optimize edecek şekilde tasarlanmıştır:

En üst katta (5. kat), başlangıç malzemeleri kapalı odalarda tartılabilir ve yüklenebilir. Ürünler, pompalar ve/veya vakum yerine yer çekimi kullanılarak 3. katta asılı olan reaktörlerin içine düşer. **Bu, kontrolsüz emisyonları büyük ölçüde önler, çünkü pompalar kontrolsüz emisyonların önemli bir kaynağıdır** ve böylece enerji tasarrufu da sağlanabilmektedir. 4. katta (tartım odaları ve reaktörler arasında) soğutma ortamı olarak termal yağ kullanan **(çift) yoğunlaştırıcılar** asılıdır. Çözücüler reaktörlere geri gönderilebilir ya da bir kaba aktarılabilir. Kontrolsüz emisyonları önlemek için **tüm sistemler kapalıdır**. Alt katlarda alım ve kurutma fonksiyonlarının birlikte yürütüldüğü kaplara reaktörlerden ürünler düşmektedir. Burada yine pompalar/vakum yerine yer çekiminden faydalanılmaktadır. Her katta borular bir manifoldda toplanmaktadır. Aparatlar, ihtiyaç duyulan proses adımlarına bağlı olarak esnek boruların kullanılmasıyla farklı konfigürasyonlarda birbirine bağlanabilir, böylece yapı malzemelerinin kullanılması önlenir. Bir üretim operasyonu sona erdiğinde (yani farklı bir ürünün sentezine geçiş yapıldığında), sistemin güvenli kalmasını ve kontrolsüz emisyonların oluşmamasını sağlamak için salmastralar değiştirilir. Ekipmanların konfigürasyonu yeni prosese uyarlandığında, salmastralar değiştirilir ve olası sızıntıları tespit etmek için ekipmanlar basınç altına alınır. Üretim sırasında reaktörün içinde, hafif bir azot aşırı basıncı, VOC'lerin buharlaşmasını biraz azaltır (örtüleme). Bina kapalıdır ve mekanik olarak havalandırılmaktadır. Bina içindeki basınç dışarıdan %10 daha fazladır. Bina, ayrı ayrı havalandırılan yanmaz bölmelere ayrılmıştır. Bu bölmelerden yayılan tüm gazlar ya geri dönüştürülür ya da atık ısı geri kazanımından sonra havaya salınır. Tüm noktasal emisyonların arıtıldığından emin olmak için tüm yoğunlaştırıcılar ve kanalizasyon menfezleri termal oksitleyiciye bağlanır. Atık su menfezleri de termal oksitleyiciye bağlanır.

Elde edilen çevresel faydalar

- yüksek enerji verimliliği
- bunun sonucunda yaygın/kaçak emisyonların en aza indirilmesi
- daha geniş kapsamlı geri kazanım ve VOC emisyonlarının azaltılması.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Genellikle yeni tesisler için uygulanabilir (binalar dahil). Teknik kısıtlamalar ayrı çözümlere yol açabilir. Örneğin, yer çekimi akışının kullanımı yüksek viskoziteli sıvılar için uygun değildir [99, D2 açıklamaları, 2005].

Yer çekimi akışının kullanımına alternatif olarak, kaçak emisyonları önlemek için salmastrasız pompalar kullanılabilir [99, D2 açıklamaları, 2005].

Ekonomik boyut

Daha yüksek verimlilik sayesinde maliyet avantajları elde edilebilir.

Uygulamanın gerekçesi

Maliyet avantajları, çevresel faydalar ve verimlilik.

Literatür referansları ve örnek tesisler

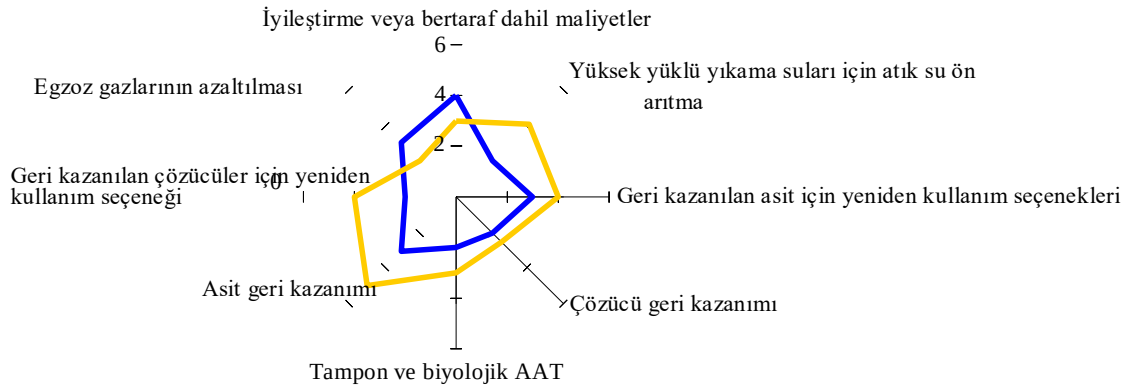
037A,I

4.2.2 Prosesin uygulamaya koyulmasından önce saha değerlendirmesi

Açıklama

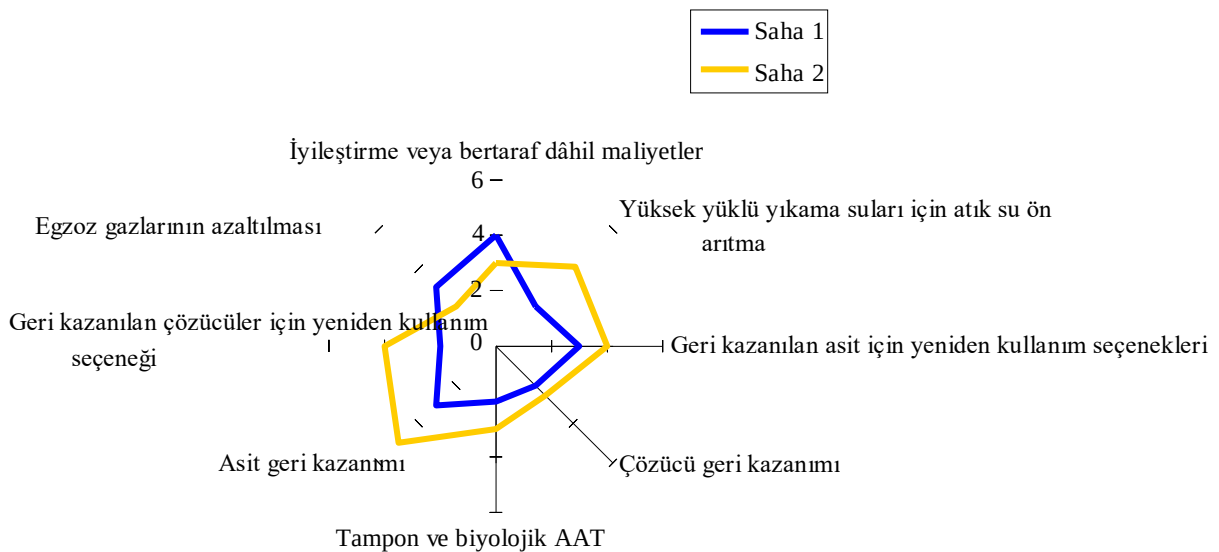
Prosesin uygulamaya koyulmasından önce saha değerlendirmesi, karar verme sürecinin bir parçasıdır. En geç yeni bir ürün imal etmek için gerekli prosesler ve işlemler seçildikten ("proses belirleme") sonra, bu ürünün nerede üretileceğine karar verilmelidir. Temel olarak, mevcut (kendi veya başkasına ait) sahalarda yeni bir ürünün imalatına başlanabilir veya yeni bir saha kurularak imalat gerçekleştirilebilir. Yatırım/işletme maliyetleri, bilimsel/teknik personel veya ham madde ve ürün lojistiği gibi kaynakların mevcudiyeti gibi birçok faktör bu kararı etkiler.

Çevresel açıdan, "proses belirleme" sonrasındaki başlıca sorunlar arasında atık akışlarının yönetimi (geri kazanım, yeniden kullanım, azaltma ve bertaraf etme seçeneklerinin dikkate alınması) ve ham maddelerin ve ürünlerin/atıkların nakliyesi yer alır. Şekil 4.8'de, nakliyeyle ilgili olarak iki sahanın değerlendirmesi ve Şekil 4.9'da, uygulamaya koyulacak proseslerden/işlemlerden kaynaklanan atık akışlarının yönetimi ile ilgili olarak iki sahanın değerlendirmesi gösterilmektedir.



Şekil 4.8: İki sahanın ulaşım ile ilgili değerlendirilmesi

Her bir kritere 0 = pozitif ve 5 = negatif arasında olmak üzere bir değerlendirme puanı verilir.



Şekil 4.9: İki sahanın yeni bir üretimden kaynaklanan atık akışlarıyla ilgili değerlendirilmesi Her bir kritere 0 = pozitif ve 5 = negatif arasında olmak üzere bir değerlendirme puanı verilir.

Elde edilen çevresel faydalar

- erken değerlendirme, çevresel açıdan avantajlı sahayı bulmak için dayanak oluşturur
- geri kazanılan malzemenin geri dönüştürülmesine/yeniden kullanılmasına olanak sağlayan en yüksek potansiyele sahip sahanın belirlenmesi.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomik boyut

Sorun yoktur.

Uygulamanın gerekçesi

Kararlar için bir dayanak oluşturma ihtiyacı.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[62, D1 açıklamaları, 2004], *066I,I*

4.2.3 Herbisit üretiminde alınan önlemler

Açıklama

085B sahasında, herbisitlerin üretimi, toksik başlangıç malzemelerinin ve ürünlerin kullanımını gerektirir. Alınan önlemler Tablo 4.9'da açıklanmıştır.

Ham madde temini	Başlangıç malzemeleri, güvenli ve düşük emisyonlu boşaltmaya olanak tanıyan kapalı kaplarda teslim edilir.
Boşaltma	Dökülme veya kaza durumunda toksik sıvıyı toplamak için bir yer altı tankı bulunan güvenli bir betonarme alanda boşaltma; yaygın emisyonları en aza indirmek için boşaltma bir gaz dengeleme sistemi ile gerçekleştirilir.
Ham maddelerin, ara ürünlerin ve ürünlerin taşınması ve kullanımı	Tüm taşıma ve kullanım işlemleri, herhangi bir manuel işlem yapılmadan kapalı sistemlerde gerçekleştirilir.
Otomasyon	Tüm tesis, sabit ürün kalitesinin yanı sıra tesisin sorunsuz ve istikrarlı bir şekilde çalışmasını sağlayan bir proses kontrol sistemi ile çalıştırılır.
Tesisin sızdırmazlığı	Tesis tamamen sızdırmazdır ve küçük sızıntıları derhal tespit etmek için 25 mbar'lık (N ₂ örtüsü) hafif aşırı basınç altında tutulur. Aşırı basınç, emme etkilerinden kaçınmak ve gerektiğinde N ₂ enjekte etmek için özel valfler ve kontrol sistemleri tarafından korunur.
Nihai ürünün korunması	Toz oluşumunu en aza indirmek için katı ürünler topaklandırılır (pullanmayı önlemek için).
Yağmur suyu ve durulama/temizleme suyu	Temizleme işlemlerinden gelen su, biyolojik arıtmadan önce aktif karbonlu ve hareketli yataklı özel bir adsorbe edicide artırılır. Tüm yağmur suyu halka drenajla (üretim biriminin çevresini saran) dört kapalı toplama tankında toplanır ve herbisit ve AOX için analiz edilir. AOX 1 mg/l'nin altında ve herbisit 5 µg/l'nin altında ise su deşarj edilebilir; aksi takdirde aktif karbon adsorpsiyonu ile artırılır.

Tablo 4.9: Referans herbisit üretim sahasında alınan önlemler

Elde edilen çevresel faydalar

Çevre sorunlarının en aza indirilmesi.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabiliridir.

Ekonomik boyut

Ekipmanlar ve bakım için daha yüksek maliyetler. Otomasyon sayesinde artırılmış verimlilik.

Uygulamanın gerekçesi

Çevre sorunlarının en aza indirilmesi, otomasyon sayesinde verimlilik.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[68, Anonim, 2004], *085B*

4.2.4 “Harf asidi” üretiminin iyileştirilmesi

Açıklama

Naftalin sülfonik asitler ("harf asitleri" olarak da adlandırılırlar), boya/pigment üretiminde ara ürünler olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Sülfonik gruplar, moleküle sulu çözeltide uygulama için gerekli olan suda çözünürlüğü kazandırır. En yaygın olarak sülfonasyonlar, nitrasyonlar, indirgemeler ve alkali füzyon yoluyla sentetik olarak sağlanan çeşitli ikame modelleri ile farklı uygulamalar mümkün hale gelir. Sebep olunan çevre sorunu, büyük miktarda yan ürünler de dâhil olmak üzere önemli miktarda atık akışlarının yaratılmasıdır. Tablo 4.10'da bu, geleneksel prosese göre J asidinin (1-hidroksi-6-aminonaftalin-3-sülfonik asit) üretimi için gösterilmektedir.

Başlangıç materyalleri (ton)	Atık akışları ve ürün (ton)		
13,3	7,0	İnorganik tuzlar	68 m ³ atık su akışı
	1,0	Bozunmayan organik yan ürünler	
	4,0	Katı kalıntılar	Atık gaz
	0,3	SO _x , NO _x	
	1,0	Ürün	

Tablo 4.10: J-asidi üretimi (geleneksel proses) için kütle dengeliği

Bu nedenle, geleneksel üretim prosesi ve kalan atık akışlarının artımı revize edilmiştir. Tablo 4.11'de, H asidi üretiminin revizyonuna ilişkin örnek gösterilmektedir. İyileştirilmiş proses *067D,I* sahasında hayata geçirilmiştir.

Görev	İyileştirme	Çevresel fayda
Verimin artırılması	Modern proses kontrol sistemi, proses parametrelerinde daha az değişim	%20 daha az başlangıç maddesi tüketimi (naftalin, H ₂ SO ₄ , CaCO ₃ , HNO ₃)
	Birkaç ara adımın sürekli bir sistemle değiştirilmesi	
İndirgeme kaynaklı Fe ₃ O ₄ çamurunun önlenmesi veya yeniden kullanımı	Demir oksit pigment üretimi için yeniden kullanım	Gerçekleşmemiştir
	H ₂ ile katalitik indirgeme	%100 daha az Fe ₃ O ₄ çamuru
Atık su akışlarının miktarının en aza indirilmesi	Ara izolasyon adımlarının iptal edilmesi	%70 daha az atık su akışı
	Birkaç ara adımın sürekli bir sistemle değiştirilmesi	
	Bir ara buharlaştırma aşamasının eklenmesi	
Atık su akışlarındaki organik yükler	Yüksek basınçlı ıslak oksidasyon uygulaması	%98 KOİ giderme verimliliği
Atık su akışlarının tuz içeriği	Su miktarını en aza indirerek tuzla çöktürme prosesinden kaçınma	%100 daha az NaCl tüketimi
	Ara izolasyon adımlarının iptal edilmesi	
VOC, NO _x (ve H ₂)'nin güvenli şekilde azaltılması	Termal oksidasyon uygulaması	Daha düşük emisyon seviyeleri

Tablo 4.11: H-asidi prosesinin revizyonu

Revize edilen proste birkaç izolasyon adının iptal edilmesi nedeniyle, H asidi ayırından kaynaklanan ana sıvı aşğıdaki özellikleri göstermektedir:

- KOİ: 45 kg/m³
- KOİ: 1,17 ton/ton H asidi
- hacim: 26 m³/ton H asidi
- biyolojik olarak yok edilebilirlik: biyolojik olarak yok edilemez.

Islak oksidasyon 120 – 150 bar ve 240 – 300 °C'de gerçekleştirilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Bkz. Tablo 4.11

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

Açıklamaya bakınız.

- esasen yeni bir tesis inşa edilmiştir
- eklenen geri kazanma/azaltma tekniklerinin etkileri.

Uygulanabilirlik

067D,I örneği, temel olarak yeni bir tesisin inşasını içermektedir. Başlangıç noktası, zayıf altyapıya sahip eski bir tesiste 100 yıldır kullanılan bir proses olmuştur.

Ekonomik boyut

Detaylı bilgi verilmemiştir, ancak esasen yeni altyapı, termal oksitleyici ve bir yaş oksidasyon tesisi içeren yeni bir tesis kurulduğundan büyük bir yatırım olduğu tahmin edilebilir.

Uygulamanın gerekçesi

Diğer faktörlerin yanı sıra emisyon seviyeleri ile birlikte eski tesisin yaşı ve zayıf altyapısı.

Literatür referansları ve örnek tesisler

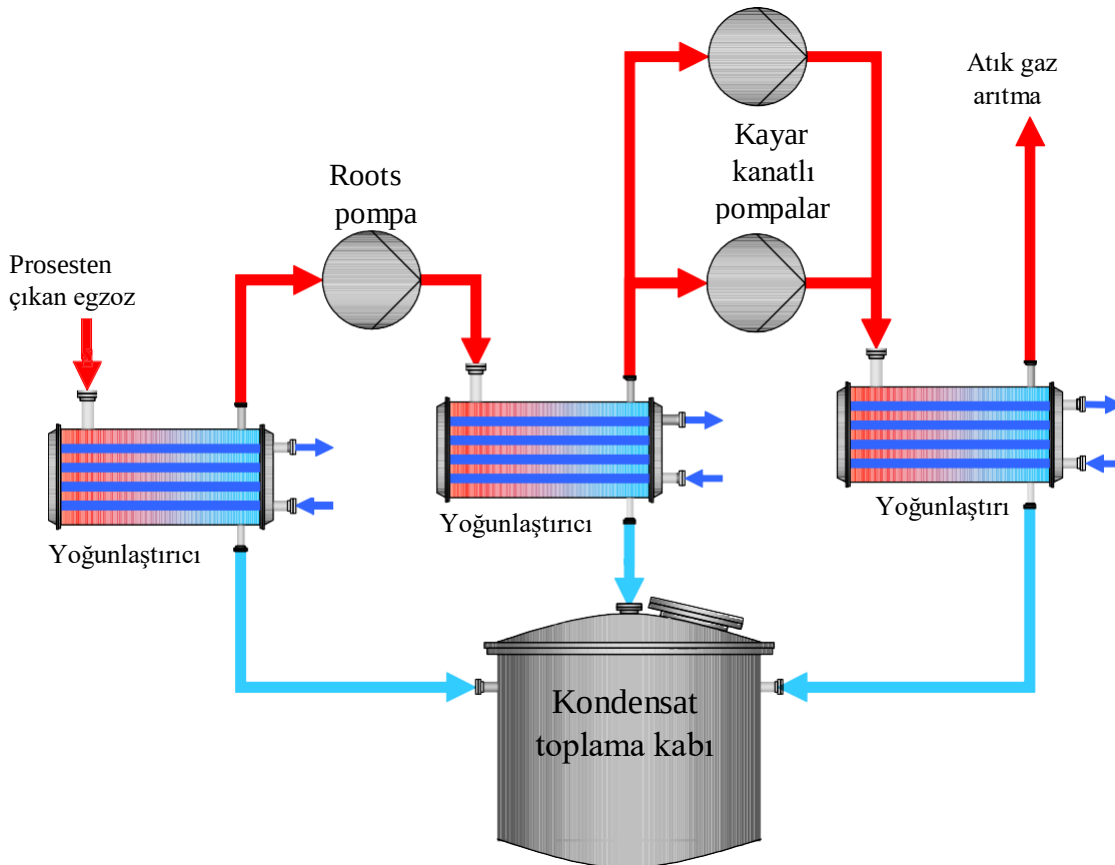
[6, Ullmann, 2001, 9, Christ, 1999, 16, Winnacker ve Kuechler, 1982, 68, Anonim, 2004, 76, Rathi, 1995], [86, Oza, 1998], *067D,I*, *091D,I*

4.2.5 Susuz vakum oluşturma

Açıklama

Susuz vakum oluşturma, bir kapalı devre prosedüründe mekanik pompalama sistemleri veya kuru çalışan pompalar kullanılarak gerçekleştirilir.

Örneğin, suyun pompalanan maddelerle kontamine olmasını önlemek için kayar döner vakum pompaları (yağlı veya yağsız) kullanılabilir (Şekil 4.10). Bunlar sayesinde, buharlar, azaltılmış basınç altında bir ön yoğunlaştırıcı vasıtasıyla bir Roots vakum pompasına çekilir ve daha fazla yoğunlaştırıcıya paralel olarak dizilmiş iki kayar kanatlı döner pompa ile atık gaz arıtma sistemine (termal oksitleyici) iletilir. Pompalar su soğutması yapılmasını gerektirir.



Şekil 4.10: Su kontaminasyonu olmadan vakum oluşturma örneği

Elde edilen çevresel faydalar

Vakum oluşturmada suyun kontaminasyonunun önlenmesi.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Geniş çapta uygulanabilir.

Gazların pompada yoğunlaşmasının önlenmesi (örneğin yüksek gaz çıkış sıcaklığı sayesinde) bir ön koşuldur. Kuru çalışan pompalar, özellikle gaz akışında nispeten büyük miktarlarda yoğunlaşabilir maddeler (örneğin su buharı) veya toz veya kaplayıcı tabaka oluşturan veya polimerleştirici maddeler mevcutsa kullanılamaz [62, D1 açıklamaları, 2004].

Gaz akışının aşındırıcı maddeler içermesi durumunda kuru çalışan pompaların kullanımı kısıtlanır [99, D2 açıklamaları, 2005].

Yağlama yağının kullanıldığı durumlarda, pompalanan buharlar, kayar kanatlı döner vakum pompalarının yağının kayganlığını azaltabilir [62, D1 açıklamaları, 2004].

Kuru çalışan pompalar genellikle Ex T3 sıcaklık sınıflarıyla sınırlıdır ve bir uygulamanın Ex T4 koşullarını gerektirdiği durumlarda kullanılamazlar (*010A,B,D,I,X*).

Buna karşılık, su jetli ve buhar jetli vakum pompaları, yüksek düzeyde uygulanabilirlikleri, daha düşük bakım gereksinimleri ve uygun maliyetleri sayesinde evrensel olarak kullanılabilir [62, D1 açıklamaları, 2004].

Safsızlıklar/çapraz kontaminasyonla ilgili endişeler nedeniyle API (aktif farmasötik bileşenlerin) imalatında çözücülerin yeniden kullanımı kısıtlanabilir [62, D1 açıklamaları, 2004]. Patlayıcıların imalatında herhangi bir organik çözücünün geri kazanımı, güvenlik riskleriyle ilgili endişelerden dolayı kısıtlanabilir [99, D2 açıklamaları, 2005].

Ekonomik boyut

Kuru vakum pompası yatırım maliyeti, su halkalı vakum pompasına göre çok daha yüksektir, ancak uzun vadede, sıvı halka suyunun arıtma maliyetleri nedeniyle toplam maliyet dengelenebilir.

113I,X, su halkalı üç tane pompanın, iki yeni kuru çalışan vakum pompası ile değiştirildiği bir tesisin örneğini sunmaktadır. Tablo 4.12'de eski ve yeni tesisin işletme maliyetleri karşılaştırılmıştır. Güvenlik ekipmanları ve kurulum dâhil olmak üzere yeni vakum oluşturma tekniğine yapılan yatırımlar net 89500 EUR (175000 DEM) (1999'da) olarak gerçekleşmiştir. Dolayısıyla geri ödeme süresi bir yıldır.

		Tutar/yıl	Maliyetler EUR/yıl
Su halkalı pompaların olduğu eski tesis:			
Enerji gereksinimi	27 kW × 8000 s	216000 kW s	13250
Su gereksinimi (1,12 EUR/m ³)	2,8 m ³ /s × 8000 s	22400 m ³	25100
Oluşan atık su (3,07 EUR/m ³)	2,8 m ³ /s × 8000 s (KOİ: 1200 mg/l)	22400 m ³	68770
Toplam			107120
Kuru çalışan vakum pompaların olduğu yeni tesis (atık su yok):			
Enerji gereksinimi	35 kW × 8000 s	280000 kW s	17180
Toplam			17180
İşletme maliyeti tasarrufu			89940

Tablo 4.12: İki vakum oluşturma tekniğinin işletme maliyetlerinin karşılaştırılması
Para birimi, 1 EUR = 1,95583 DEM kullanılarak DEM'den EUR'ye dönüştürülmüştür

Uygulamanın gerekçesi

Atık su yüklerinin azaltılması ve ekonomi.

Literatür referansları ve örnek tesisler

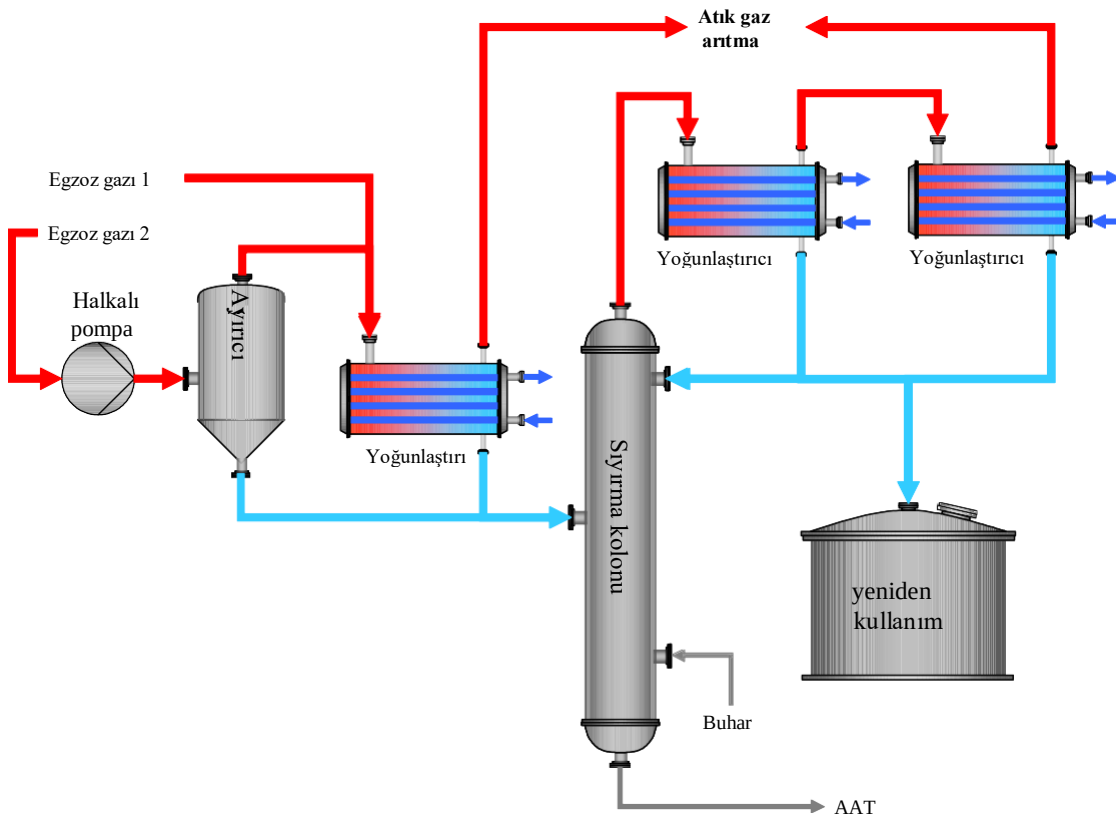
[9, Christ, 1999], [106, Koppke, 2000], *010A,B,D,I,X*

4.2.6 Halka ortamı olarak çözücüler kullanılan sıvı halkalı vakum pompaları

Açıklama

Tek bir (ve çok uçucu olmayan) çözücü pompalanıyorsa, ortamla aynı çözücü kullanan bir sıvı halkalı pompa, Şekil 4.11'de gösterildiği gibi bir çözücü geri kazanım sistemi ile birlikte uygulanabilir. Halka ortamı olarak çözücülerin kullanılması, olası su kontaminasyonundan kaçınmanın dışında başka avantajlar da sağlar:

- Vakum, su kullanılması durumunda 0 °C'nin üzerindeki değerlerle sınırlı olan, ancak daha düşük erime noktasına sahip bir çözücü seçildiğinde daha esnek değerlerde olabilen soğutma ile sağlanır.
- Sudan daha düşük buhar basıncına sahip çözücüler kullanılarak daha iyi vakum elde edilebilir.



Şekil 4.11: Halka sıvısı olarak i-propanol kullanılan sıvı halkalı bir pompanın düzeni

Elde edilen çevresel faydalar

Vakum oluşturmada suyun kontaminasyonunun önlenmesi.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

010A,B,D,I,X örneği:

- halka sıvısı olarak toluen kullanımı
- yoğunlaştırıcılardan çıkan egzoz gazları termal oksidasyon ile arıtılır.

Soğutma ve buhar üretimi için enerji kullanımı. Düz, kuru çalışan bir vakum pompasına kıyasla, atık gaz için ek arıtma gerekebilir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilirlik.

Geri kazanılan çözücülerin yeniden kullanımı, API'ların [62, D1 açıklamaları, 2004] ve patlayıcıların [99, D2 açıklamaları, 2005] imalatında kısıtlanabilir.

Verilen örnekte, sıyırma kolonundan gelen su AAT'ye iletilmektedir. Diğer durumlarda, bu suyun karakterizasyonu başka seçeneklere yol açabilir.

Genel bir kural olarak, sıyırma işlemi ekonomik olarak yalnızca yılda 1000 kg'den fazla çözücü miktarı için uygundur [62, D1 açıklamaları, 2004].

Ekonomik boyut

Verilerin sunulmamış olması nedeniyle geleneksel halkalı pompa ile çözücü halkalı pompa arasında maliyet kıyaslaması yapılması mümkün olmamıştır, ancak ekonomik avantajların ana gerekçe olduğu varsayılmaktadır.

Çözücülerin yeniden kullanılamadığı durumlarda ekonomik fayda sınırlı olacaktır [62, D1 açıklamaları, 2004].

Uygulamanın gerekçesi

Atık su yüklerinin azaltılması ve ekonomi.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[9, Christ, 1999], *010A,B,D,I,X*

4.2.7 Kapalı çevrim sıvı halkalı vakum pompaları

Açıklama

Sıvı halkalı vakum pompaları, sızdırmazlık sıvısının tümüyle devridaimine yönelik olarak tasarlanabilir. Sistem normalde, kondensat geri kazanım tankına sahip bir pompalı emişli yoğunlaştırıcı ve artık gazın yoğunlaştırılmasına yönelik bir son yoğunlaştırıcı içerir. Yapı malzemeleri normalde CrNiMo paslanmaz çeliktir ve proses tarafıyla ilgili tüm contalar PTFE'den yapılmıştır.

Elde edilen çevresel faydalar

- Kontamine olan sızdırmazlık sıvısı (örneğin su) miktarı büyük ölçüde azalır
- Soğutma ve sızdırmazlık sıvısı arasında temasın olmadığı tamamen kapalı bir sistemdir
- Kullanılan gazlar/buharlar (örneğin. çözücüler) geri kazanılır.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

Devridaime giren sızdırmazlık sıvısının belirli bir süre sonra bertaraf edilmesi düşünülmelidir.

Uygulanabilirlik

Geniş çapta uygulanabilir.

Geri kazanılan çözücülerin yeniden kullanımı, APT'ların imalatında kısıtlanabilir [62, D1 açıklamaları, 2004]. Güvenlik endişeleri nedeniyle patlayıcıların imalatı için uygun değildir [99, D2 açıklamaları, 2005].

Ekonomik boyut

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın gerekçesi

Atık su yüklerinin azaltılması ve ekonomi.

Literatür referansları ve örnek tesisler

042A,I, *010A,B,D,I,X*

4.2.8 Pig sistemleri

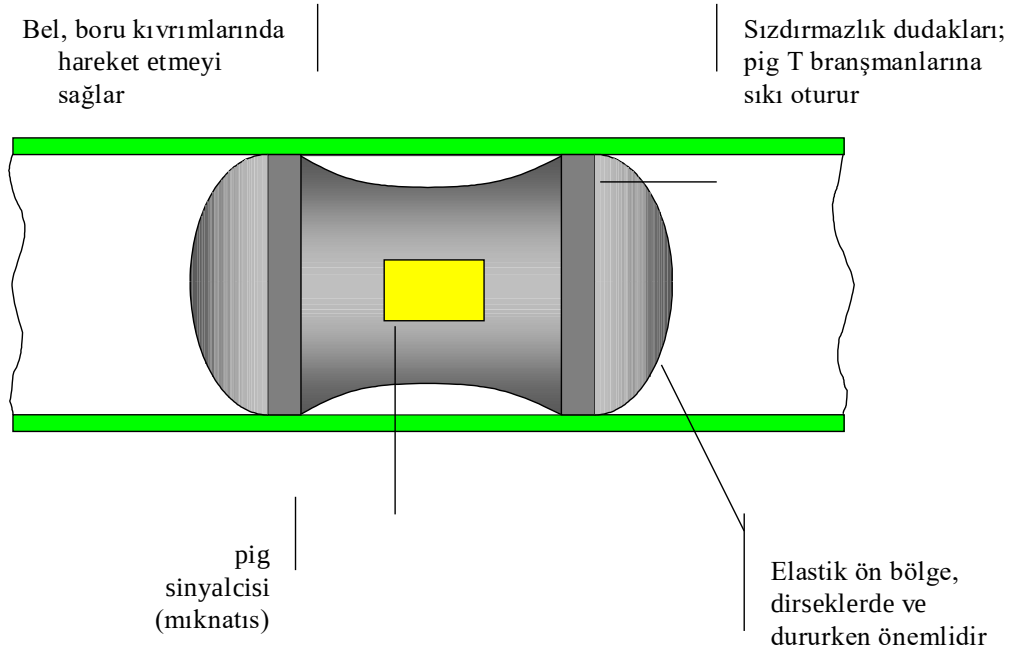
Açıklama

Pig teknolojisi, malzeme taşıma ve temizleme teknolojisinin bir alt bölümüdür. Bu teknolojiye, bir borunun içeriğinin neredeyse tümünü borunun dışına itmek için içerik, sıkı oturan bir tapa (pig) ile itilir. Pig genellikle itici bir gazla (örneğin basınçlı hava) hareket ettirilir. Bir endüstriyel pig ünitesinin ana bileşenleri şunlardır:

- pig
- pig vanalı pig borusu
- pig yükleme ve boşaltma istasyonu
- itici madde kaynağı
- kontrol sistemi.

Şekil 4.12’de, endüstriyel amaçlar için kullanılan bir pig’in tipik özellikleri gösterilmektedir. Pig çeşitli konumlarda uygulanabilir, örneğin:

- bir üretim tesisindeki kaplar arasında
- proses tesisi - tank çiftliği
- tank çiftliği - dolum tesisleri.



Şekil 4.12: Endüstriyel uygulamalar için bir borudaki bir pig'in tipik özellikleri

Elde edilen çevresel faydalar

- Durulama prosedürü gerekmez veya kullanılan temizlik maddesi miktarı önemli ölçüde daha azdır
- Durulama suları daha düşük yüke sahiptir
- Değerli ürün kaybı azalır.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

İlgili göreve bağlıdır.

Uygulanabilirlik

Çok çeşitli uygulamalarda kullanılabilir. Özellikle uzun boru hatları, çok ürünlü tesisler ve kesikli işlemler için caziptir.

İyi İmalat Uygulamalarına uygun koşullar altında steril tesis alanlarında da uygulanabilir [41, Hiltcher, 2003]. Ancak, mevcut İyi İmalat Uygulamalarına (cGMP) uygun koşullar altında uygulanabilirliğin sınırlı olacağı varsayılmaktadır [99, D2 açıklamaları, 2005].

Güçlendirme, pig uygulanabilir borulara ilişkin gereklilikler nedeniyle daha yüksek engellere neden olabilir [62, D1 açıklamaları, 2004].

Tablo 4.13'te, pig sistemlerinin uygulanmasına ilişkin bazı örnekler verilmiştir.

015D,I,O,B	Boyalar
042A,I	Partilerden sonra boruların boşaltılması, viskoz ve kararsız ara ürünler, cGMP dışı koşullar
070X	Özel yüzey aktif maddeler
036L	Boyalar, glikoller, diğerleri
071I,X	Çözeltilerdeki yüzey aktif maddeler, ürünler ve ara ürünler
072X,I	Katkı maddeleri
073F	Aromalar, kokular
074F	Aromalar, kokular
075X,I	Çözücüler
076X	Özel yüzey aktif maddeler
077X	Özel yüzey aktif maddeler, 80 ham madde ve ürün
078X,I	Aminler

Tablo 4.13: Pig sistemlerinin uygulanmasına ilişkin örnekler

Ekonomik boyut

Tablo 4.14'te, bir geleneksel ve bir pig boru hattı sisteminin maliyetlerinin karşılaştırıldığı bir örnek gösterilmektedir. Veriler 3,7 yıllık bir yatırım geri dönüş süresi göstermektedir.

100 m boru hattı, 3 inç				
Geleneksel	EUR		Pig sistemi	EUR
Yatırım maliyetleri (10 yıl hizmet ömrü)				
Boru malzemesi			Boru malzemesi	
Yapım			Yapım	
Vanalar, flanşlar			Vanalar, flanşlar, basınç tahliye kabı	
Toplam	65000		Toplam	105000
Yıllık işletme maliyetleri				
Temizlik maddesi Bir kez durulama Ürün kaybı			3 pig, bakım başına 250 EUR (durulama yok)	
Kaybedilen ürünün ve temizlik maddesinin bertarafı				
Toplam	14000			3250

Tablo 4.14: Geleneksel ve pig boru hattı sistemi için maliyetlerin karşılaştırılması

Uygulamanın gerekçesi

- otomasyon imkanı, manuel boşaltmaya kıyasla zaman tasarrufu
- daha düşük maliyetler.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[41, Hiltcher, 2003], referans tesisler için **Uygulanabilirlik** başlığı altındaki bilgilere bakınız.

4.2.9 Dolaylı soğutma

Açıklama

Soğutma doğrudan veya dolaylı olarak gerçekleştirilebilir. Buhar fazlarını su enjeksiyonu (püskürtterek) ile soğutmak yerine, soğutma ortamının (örneğin su, tuzlu su, yağ) ayrı bir çevrimde pompalandığı yüzey ısı eşanjörleriyle soğutma verimli bir şekilde gerçekleştirilebilir.

Elde edilen çevresel faydalar

- Atık su miktarının azaltılması
- Ek atık su akışlarının önlenmesi.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

Uygulamaya bağlıdır.

Uygulanabilirlik

Geniş çapta uygulanabilir.

Güvenli sıcaklık kontrolü, sıcaklık sıçramaları veya sıcaklık şoku sağlamak için su veya buz ilavesi gerektiren proseslerde dolaylı soğutma uygulanamaz. Bir örnek, aminlerin diazotizasyonu için standart proseste buz eklenmesidir (*004D,O*). Kontrolün kaybedilebileceği durumları kontrol etmek için doğrudan soğutma da gerekli olabilir [62, D1 açıklamaları, 2004].

Ayrıca ısı eşanjörlerinin tıkanmasıyla ilgili endişelerin olduğu durumlarda da uygulanamaz [62, D1 açıklamaları, 2004].

Ekonomik boyut

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın gerekçesi

Ek atık su akışlarının önlenmesi ve mevzuat.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[49, Anhang 22, 2002], *001A,I*, *014V,I*, *015D,I,O,B*

4.2.10 Yaklaşma noktası (pinch) metodolojisi

Açıklama

Tüm prosesler sıcak ve soğuk akışlar içerir. Sıcak akış, soğutma gerektiren akış olarak, soğuk akış ise ısıtma gerektiren akış olarak tanımlanır. Herhangi bir proses için, prosesteki tüm sıcak akışlarını veya tüm soğuk akışlarını temsil eden bir sıcaklık-entalpi grafiği üzerinde tek bir çizgi çizilebilir. Tüm sıcak akışları veya tüm soğuk akışlarını temsil eden bu tek çizgi, sırasıyla bileşik sıcak eğrisi veya bileşik soğuk eğrisi olarak adlandırılır. Bileşik eğrinin yapısı Şekil 4.13'te gösterilmektedir. Bir sıcaklık-entalpi grafiğinde iki sıcak akış gösterilmiştir.

Akış 1, 200'den 100 °C'ye soğutulur. CP (yani kütle akış hızı x özgül ısı kapasitesi) değeri 1 olduğundan 100 kW ısı kaybeder. Akış 2, 150'den 50 °C'ye soğutulur. CP değeri 2 olduğundan 200 kW ısı kaybeder.

Bileşik sıcak eğrisi, sıcaklık aralıkları üzerine ısı içeriğinin basit bir şekilde eklenmesiyle üretilir.

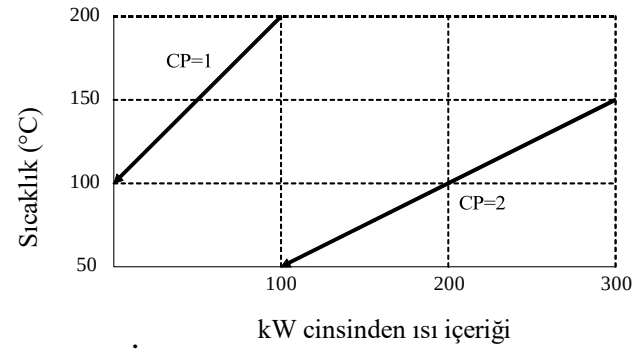
200 ile 150 °C arasında, yalnızca bir akış

mevcuttur ve CP değeri 1'dir. Bu nedenle, bu sıcaklık aralığındaki ısı kaybı 50 kW'dır. 150 ve 100 °C arasında, toplam CP değeri 3 olan iki sıcak akış mevcuttur. 150 ile 100 °C arasındaki toplam ısı kaybı 150 kW'dır. 150 ile 100 °C arasındaki toplam CP, 200 ile 150 °C arasındaki CP'den daha büyük olduğundan, bileşik sıcak eğrisinin bu kısmı, 150 ile 100 °C arasındaki ikinci sıcaklık aralığında daha düz hale gelir. 100 ile 50 °C arasında, CP'si 2 olan yalnızca bir akış vardır. Bu nedenle, toplam ısı kaybı 100 kW'dır.

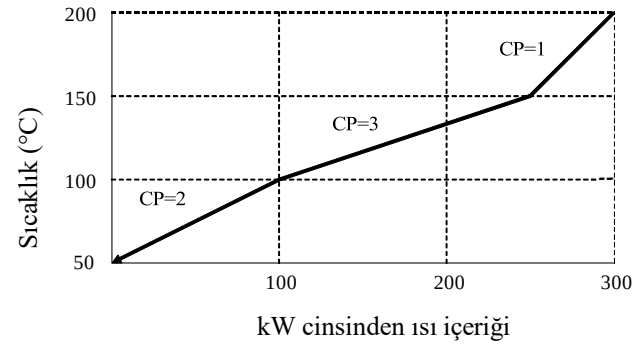
Şekil 4.14'te, bileşik sıcak eğrisi gösterilmektedir.

Bileşik soğuk eğrisi de aynı şekilde oluşturulur. Uygulamalarda, akışların sayısı genellikle çok daha fazladır, ancak bu akışlar tamamen aynı şekilde oluşturulur.

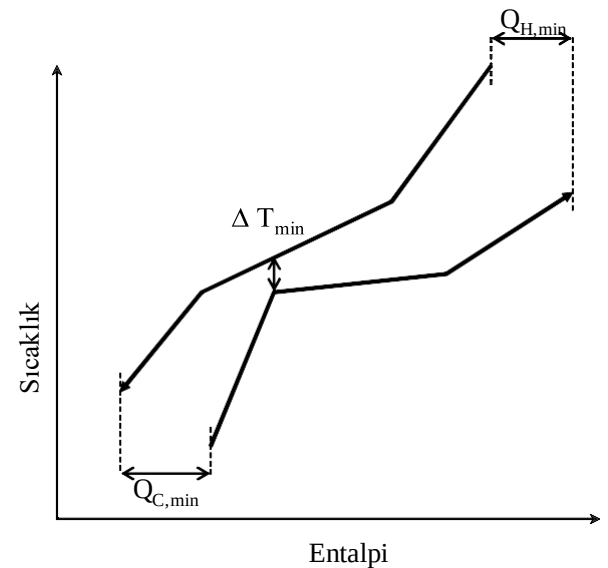
Şekil 4.15'te, aynı sıcaklık-entalpi grafiğinde çizilen bileşik sıcak ve soğuk eğrileri gösterilmektedir. Bu grafik, prosesin toplam ısıtma ve soğutma gereksinimlerini gösterir.



Şekil 4.13: İki sıcak akış



Şekil 4.14: Bileşik sıcak eğrisi

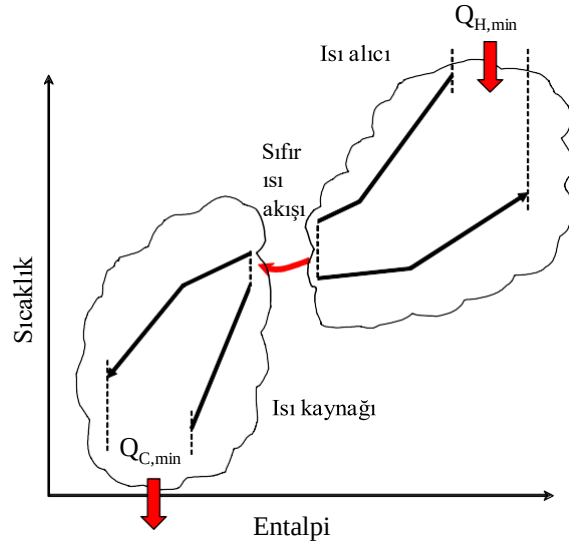


Şekil 4.15: Yaklaşma noktası ve enerji hedeflerini gösteren bileşik eğriler

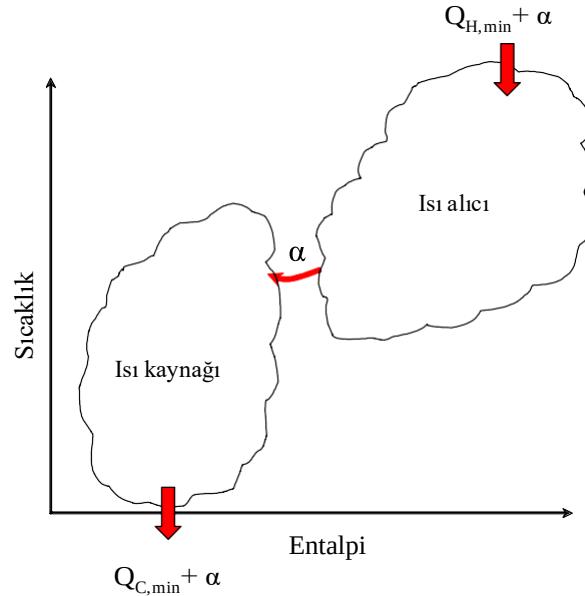
Entalpi eksenli boyunca eğriler çakışır. Bileşik sıcak eğrisi, prosesler arası ısı alışverişi ile bileşik soğuk eğrisini ısıtmak için kullanılabilir. Ancak, her iki uçta da, bileşik soğuk eğrisinin üst kısmının harici bir ısı kaynağına ($Q_{H,min}$) ve bileşik sıcak eğrisinin alt kısmının harici soğutmaya ($Q_{C,min}$) ihtiyaç duyacağı şekilde bir çıkıntı mevcuttur. Bunlar, sıcak ve soğuk kullanım hedefleri olarak bilinir.

Eğrilerin birbirlerine en yakın olduğu nokta pinch (yaklaşma noktası) olarak bilinir. Yaklaşma noktasında, eğriler minimum yaklaşma sıcaklığı ΔT_{min} ile ayrılır. Bu ΔT_{min} değeri için, çakışma bölgesi, prosesler arasında mümkün olan maksimum ısı alışverişi miktarını gösterir. Ayrıca, $Q_{H,min}$ ve $Q_{C,min}$ minimum kullanım gereksinimleridir.

Yaklaşma noktası ve kullanım hedefleri belirlendikten sonra, yaklaşma noktası metodolojisinin üç "altın kuralı" uygulanabilir. Proses, yaklaşma noktasının üstünde bir sistem ve altında bir sistem olmak üzere iki ayrı sistem (bkz. Şekil 4.16) olarak düşünülebilir. Yaklaşma noktasının üzerindeki sistem yalnızca artık ısı gerektirir ve dolayısıyla bir ısı alıcıdır, ancak yaklaşma noktasının altındaki sistem atılması gereken ısıya sahiptir ve bu nedenle bir ısı kaynağıdır.



Şekil 4.16: Yaklaşma noktasının üstündeki ve altındaki sistemlerin şematik gösterimi



Şekil 4.17: Yaklaşma noktası boyunca ısı emici ortamdan ısı kaynağına ısı transferi

Üç kural aşağıdaki gibidir:

- Yaklaşma noktası boyunca ısı aktarılmamalıdır.
- Yaklaşma noktası üzerinde hiçbir dış soğutma olmamalıdır.
- Yaklaşma noktası altında hiçbir dış ısıtma olmamalıdır.

Yaklaşma noktası boyunca hareket eden ısı miktarı α ise, o zaman fazladan sıcaklık (α) sağlanmalıdır ve fazladan soğukluk (α) gereklidir (bkz. Şekil 4.17). Benzer şekilde, ısı alıcının herhangi bir dış soğutması ve ısı kaynağının herhangi bir dış ısıtması, enerji gereksinimlerini artırır.

Şöyle ki:

$$T = A - \alpha$$

burada T = hedef enerji tüketimi A =
fiili enerji tüketimi α =
yaklaşma noktası boyunca ısı
akışı.

Enerji hedeflerine ulaşmak için yaklaşma noktası boyunca ısı akışları ortadan kaldırılmalıdır.

Elde edilen çevresel faydalar

Bir üretim sahasındaki enerji dengesinin optimizasyonu.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

Sürekli olmayan proseslerde yaklaşma noktası (pinch) metodolojisini uygulamak için gerekli olan şey veri özütlemidir. Kısa yollar yok; maliyet tasarrufu (= enerji tasarrufu) fırsatları bulunacaksa, tüm proses akışlarının ayrıntılı ölçümleri ve zaman kayıtları çok önemlidir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir. [6, Ullmann, 2001]'de, 300'den fazla ürün üreten 30 reaktörlü ve kesikli prosesler uygulayan bir OFC sahasında Pinch metodolojisinin uygulandığı bir örnek verilmiştir.

Ekonomik boyut

Maliyet avantajları. [6, Ullmann, 2001]'de yer alan örnek için, 3 ay ila 3 yıl arasında geri ödeme süreleri ile 502500 EUR (450000 USD) tasarruf bildirilmiştir.

Uygulamanın gerekçesi

Maliyet avantajları.

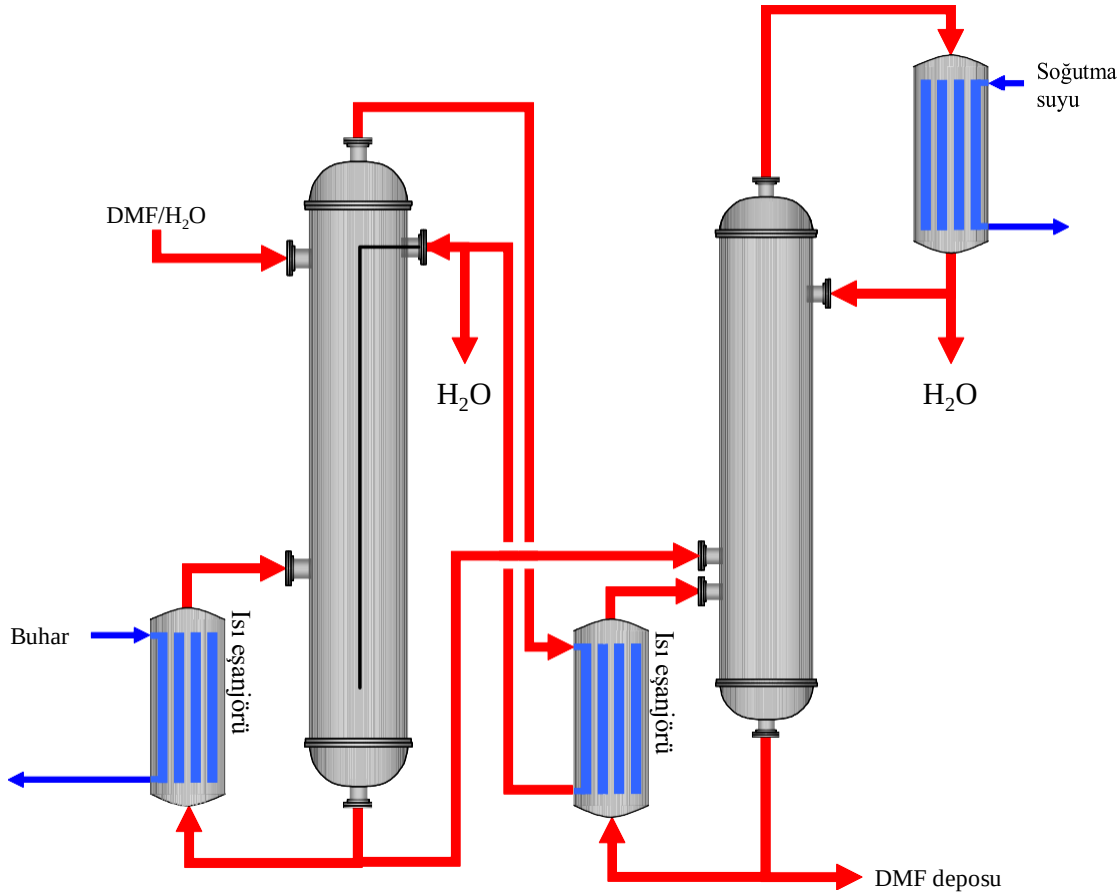
Literatür referansları ve örnek tesisler

[6, Ullmann, 2001], [79, Linnhoff, 1987]

4.2.11 Enerjik olarak birleştirilmiş damıtma

Açıklama

Damıtma iki aşamada (iki kolonda) gerçekleştirilirse, her iki kolondaki enerji akışları birleştirilebilir. Bu örnekte (DMF'nin saflaştırılması, bkz. Şekil 4.18), birinci kolonun tepesinden çıkan buhar, ikinci kolonun tabanındaki bir ısı eşanjörüne beslenir. Böylece, buhar kullanımı yaklaşık %50 oranında azaltılır. Bu azalma maliyet tasarrufu sağlamaktadır. Bir dezavantaj olarak, iki kolon arasındaki enerji bağlantısı, birinci kolondaki değişikliklerin ikinci kolondaki prosesi etkilemesi anlamına gelir ve bu sadece iyileştirilmiş proses kontrolü ile idare edilebilir.



Şekil 4.18: DMF'nin enerjik olarak birleştirilmiş damıtılması

Elde edilen çevresel faydalar

Buhar tüketimi yaklaşık %50 oranında azaltılır.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

İlgili duruma bağlıdır.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomik boyut

Maliyet avantajları.

Uygulamanın gerekçesi

Maliyet avantajları.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[9, Christ, 1999]

4.2.12 Optimize edilmiş ekipman temizliği (1)

Açıklama

Üretim tesisi temizleme prosedürleri, ortaya çıkan atık su yüklerini azaltmak için optimize edilebilir. Özellikle ek bir temizleme aşamasının (ön durulama) eklenmesi, yıkama sularından büyük miktarda çözücünün ayrılmasını sağlar. Yüksek yüklü ön durulama akışı, daha sonra sıyırma veya yakma yoluyla arıtılabilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Seyreltmeden kaçınılması, ayrı ve etkili geri kazanıma/bertarafa (yakma) olanak sağlar.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

İlgili duruma bağlıdır.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilirdir. Optimize edilmiş temizlik için diğer seçenekler şunları içerir: [99, D2 açıklamaları, 2005]:

- optimize edilmiş üretim sırası
- geri kazanımı sağlamak için aynı temizlik maddelerinin/çözücülerin kullanılması
- özel ekipmanlarda yüksek miktarlarda ürün üretimi
- çözücü ve temizleme sıvılarının yeniden kullanımı.

Ekonomik boyut

- geri kazanım veya bertaraf için daha yüksek verimlilik
- atık su arıtma için daha düşük maliyetler.

Uygulamanın gerekçesi

Maliyet optimizasyonu.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[43, Chimia, 2000]

4.2.13 Optimize edilmiş ekipman temizliği (2)**Açıklama**

Çoğu zaman ekipmanların (örneğin reaktörlerin) temizliği, çözücüyle yapılacak son durulama ile tamamlanır. Çözücü ilave edildikten sonra (bkz. Bölüm 4.2.18 “Kaplara sıvı ilavesi”) kap karıştırılarak ve/veya ısıtılarak temizlenir. Kalan çözücü, kabın boşaltılmasından sonra vakum uygulanarak ve/veya hafifçe ısıtılarak uzaklaştırılır.

Elde edilen çevresel faydalar

Açıklıklardan doğrudan VOC salımlarının önlenmesi.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomik boyut

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın gerekçesi

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[54, Verfahrens u. Umwelttechnik Kirchner, 2004] *059B,I*

4.2.14 VOC emisyonlarının en aza indirilmesi (1)

Açıklama

- Kaynakların çevrelenmesi ve kapatılması
- Açıklıkların kapatılması
- Buhar dengeleme kullanılması
- Uçucu bileşiklerin kullanımının azaltılması
- Daha düşük uçuculuğa sahip ürünlerin kullanılması
- Çalışma sıcaklığının düşürülmesi
- Çözücü geri kazanımı için yoğunlaştırıcılar dâhil olmak üzere, kurutma işlemleri için azot atmosferi altında kapalı devrelerin kullanılması
- Temizlik için kapalı ekipmanların kullanılması
- Bir izleme ve bakım programının uygulanması.

Elde edilen çevresel faydalar

- Yaygın/kaçak emisyonların azaltılması
- Kaynağında azaltma, geri kazanım veya azaltmadan daha etkilidir.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

Verim veya enerji verimliliği üzerinde olumsuz etkiler mümkündür.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir, ancak verim veya enerji verimliliği üzerindeki etkiler dikkate alınmalıdır.

Eczacılık ürünlerinin üretimi için, uçucu bileşiklerin kullanımının azaltılması (**Açıklama** başlığı altında belirtildiği gibi) proses validasyonuna ve kalifikasyonuna bağlıdır [62, D1 açıklamaları, 2004]. ABD Temiz Hava Yasasının BAŞLIK V altındaki sızıntı tespit ve onarım programındaki bazı uygulamalar uygulanabilir olacaktır (örneğin, vidalı flanşlar yerine kaynaklı flanşlar) [62, D1 açıklamaları, 2004]. Kaçak tespiti analizinden elde edilen sonuçlar çoğu zaman yeniden üretilemez [99, D2 açıklamaları, 2005].

Ekonomik boyut

- Büyük ölçüde yerel duruma bağlı olarak yatırım ve bakım maliyetleri.
- Yeni çözümler ve azaltma ekipmanları için ek satın alma maliyetleri.
- tesisin güvenilirliği üzerinde olumlu etki.

Uygulamanın gerekçesi

Yaygın/kaçak emisyonların azaltılması ve ekonomi.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[37, ESIG, 2003]

4.2.15 VOC emisyonlarının en aza indirilmesi (2)

Açıklama

- Salmastrasız motorlu pompalar, manyetik tahrikli pompalar, çift etkili mekanik salmastralı ve bir sızdırmazlık veya kilitleme ortamına sahip pompalar, çift etkili mekanik salmastra ve havaya kurutma yapan salmastralarla donatılmış pompalar, diyaframlı pompalar veya körüklü pompalar gibi sıkı olacak şekilde tasarlanmış pompaların kullanımı
- Gazlar veya VOC buharları sıkıştırılıyorsa, çoklu sızdırmazlık sistemlerinin kullanılması. Islak sızdırmazlık sistemleri kullanılıyorsa, kompresöre uygulanan sızdırmazlık sıvısının havası alınmayabilir. Kuru sızdırmazlık sistemleri kullanılıyorsa (örneğin inert gaz beslenirken veya taşınacak malzeme miktarı dışarı sızdığında), çıkan atık gazlar toplanır ve bir gaz toplama sistemine beslenir.
- Flanşlı bağlantılar yalnızca proses teknolojisi, güvenlik veya bakımla ilgili nedenlerle gerekli olduğu durumlarda kullanılmalıdır. Bu durumda teknik olarak sıkı flanşlı bağlantılar kullanılır (maksimum özgül sızıntı oranı $10 - 5 \text{ kPa} \cdot \text{l}/(\text{s} \cdot \text{m})$)
- Vanalar veya kapılar gibi blokaj ve kontrol cihazlarının mil kılavuzlarını sızdırmaz hale getirmek için yüksek sızdırmazlıklı ve akış yönünde güvenlik amaçlı salmastra bilezikli metal körükler veya benzer etkiye sahip sızdırmazlık sistemleri kullanılır (maksimum özgül sızıntı oranı $<250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklarda $10 - 4 \text{ mbar}$, $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de $10 - 2 \text{ mbar} \cdot \text{l}/(\text{s} \cdot \text{m})$). (Özgül kaçak oranı [102, VDI, 2000]'e göre tespit edilir.)
- Sıvı ilavesi için alttan yükleme veya yüzey altı dolgu uygulaması
- Muayene sırasında veya depolama tankları temizlenirken oluşan atık gazlar, bir yanma sonrası sisteme beslenir veya emisyonları azaltmak için benzer önlemler uygulanır.
- Depolama tanklarının yer üstünde kurulduğu ve çalıştırıldığı durumlarda, dış duvar ve çatı, toplam ısı yansıtma oranı kalıcı olarak minimum %70 olan uygun boya ile kaplanır.
- Çift etkili mekanik salmastralar ve bir sızdırmazlık veya kilitleme ortamı gibi teknik olarak sıkı karıştırılmalı sızdırmazlık sistemlerinin kullanılması.

Elde edilen çevresel faydalar

- Yaygın/kaçak emisyonların azaltılması.
- Kaynağında azaltma, geri kazanım veya azaltmadan daha etkilidir.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomik boyut

- Büyük ölçüde yerel duruma bağlı olarak yatırım ve bakım maliyetleri.
- Tesisin güvenilirliği üzerinde olumlu etki.

Uygulamanın gerekçesi

Yaygın/kaçak emisyonların azaltılması.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[99, D2 açıklamaları, 2005], [48, TA Luft, 2002]

4.2.16 Kapların hava sızdırmazlığı

Açıklama

Kapların hava sızdırmazlığı, kaçak emisyonların önlenmesi ve geri kazanım veya azaltma tesislerine giden egzoz gazı hacim akışlarının azaltılması için önemli bir ön koşuldur.

Bir kabın hava sızdırmazlığını sağlamak için, kap, uygulanan bir basınç veya vakumu (örneğin, en az 30 dakika boyunca yaklaşık 100 mbar basınçta) tutana kadar tüm açıklıklar kontrol edilir (ve gerektiğinde kapatılır).

Basınç testi düzenli olarak yapılır.

Elde edilen çevresel faydalar

- Kaçak emisyonların azaltılması.
- Geri kazanım veya azaltma sistemlerine egzoz gazı hacim akışlarının azaltılması.
- Şoklu inertleştirme sağlanması.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir; diğer ekipman türleri için de uygundur (örneğin borular). Vakumlu damıtma için de uygundur.

Ekonomik boyut

Uygulama için düşük maliyetler. İntertleştirme ve geri kazanım veya azaltma maliyetleri üzerinde olumlu etki.

Uygulamanın gerekçesi

Kaçak emisyonların azaltılması ve egzoz gazı hacim akışlarının azaltılması.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[54, Verfahrens u. Umwelttechnik Kirchner, 2004] *042A,I*, *059B,I*

4.2.17 Kapların şoklu inertizasyonu

Açıklama

Kaplar, oksijen seviyelerinin güvenli bir şekilde belirli limitlerin altında tutulması amacıyla inertleştirilir. Oksijen (normalde hava) kaplara şu şekilde girer:

- Sıvıların, katıların vb. eklenmesi yoluyla
- Vakum uygulandığında mevcut açıklıklardan
- Sıvılar oksijen içeriyorsa
- Veya kap temizlik veya bakım için açılmışsa.

İnertleştirme, egzoz gazı hacim akışı oluşturur ve inert gaz (azot) organik kirleticiler için bir taşıyıcı görevi görebilir.

Şok inertleştirme için, gerekli oksijen içeriği elde edilene kadar aşağıdaki iki adım gerçekleştirilir:

- (1) Vakum uygulanması
- (2) Azot altında bırakma.

Şoklu inertleştirme, yalnızca ekipmanın hava sızdırmazlığının sağlanabildiği durumlarda mümkündür. Tablo 4.15'te, sürekli ve şoklu inertleştirme karşılaştırılarak ortaya çıkan farklı egzoz gazı miktarları gösterilmektedir.

	Şoklu inertleştirme	Sürekli inertleştirme
Kap hacmi	5 m ³	
Parti süresi	30 saat	
Sürekli inertleştirme için değişim hızı		5 m ³ /saat
Şoklu inertleştirme için döngü sayısı	3	
İnertleştirmeden kaynaklanan egzoz gazı hacmi	15 m ³	150 m ³

Tablo 4.15: İnertleştirmeden kaynaklanan egzoz gazı miktarları için açıklayıcı örnek

Elde edilen çevresel faydalar

- Geri kazanım veya azaltma sistemlerine egzoz gazı hacim akışlarının azaltılması
- Daha düşük inert gaz tüketimi.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir, ancak yalnızca ekipmanların hava sızdırmazlığı sağlanabiliyorsa. Güvenlik gereksinimleri, sürekli inertleştirmenin uygulanmasını önleyebilir (örneğin proseslerde O₂ üretiliyorsa)

Ekonomik boyut

İnertleştirme ve geri kazanım veya azaltma maliyetleri üzerinde olumlu etki.

Uygulamanın gerekçesi

Egzoz gazı hacim akışlarının azaltılması.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[54, Verfahrens u. Umwelttechnik Kirchner, 2004] *059B,I*

4.2.18 Kaplara sıvı ilavesi

Açıklama

Bir kaba sıvı ilave edilmesi, gazların yer değiştirmesine yol açarak geri kazanım veya azaltma sistemlerine egzoz gazı hacim akışına katkıda bulunur. Üstten besleme veya alttan beslemeyle veya daldırma bacağı kullanılarak sıvı ilavesi mümkündür. Organik bir sıvı eklenecekse, üstten besleme yoluyla ekleme yapıldığında yer değiştiren gazdaki organik yük yaklaşık 10 ila 100 kat daha yüksek olur.

Eğer kaba hem katılar hem de organik sıvılar eklenecekse, sıvının alttan beslenmesi durumunda katılar dinamik bir kapak olarak kullanılabilir. Bu, yer değiştiren gazın organik yükü üzerinde olumlu bir etki yaratır.

Elde edilen çevresel faydalar

Sıvı ilavesi nedeniyle yer değiştiren gazlarda daha düşük kirletici yükleri.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Yaygın olarak uygulanabilir, ancak güvenlik veya kalite endişeleri nedeniyle kısıtlamalar yapılır. Alternatif olarak, ancak benzer kısıtlamalarla gaz dengeleme kullanılabilir [99, D2 açıklamaları, 2005].

Ekonomik boyut

Uygulama için düşük maliyetler. Geri kazanım veya azaltma maliyetleri üzerinde olumlu etki.

Uygulamanın gerekçesi

Geri kazanım ve azaltma maliyetleri.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[54, Verfahrens u. Umwelttechnik Kirchner, 2004] *059B,I*

4.2.19 Kapalı sistemlerde katı-sıvı ayrımı

Açıklama

Bir OFC sahasında çok sık yapılan görevlerden biri, katı bir ürünün veya ara ürünün bir sıvıdan (genellikle çözücü) filtreleme yoluyla ayrılmasıdır. İleri işleme veya kurutma için ıslak filtre çamurunu boşaltmak üzere ekipman açıldığında yaygın VOC emisyonları meydana gelir. Bu, örneğin aşağıdaki seçeneklerden biri uygulanarak önlenebilir:

Nutsche tipi basınç filtresi	Nutsche tipi filtre kurutucu
- Islak çamurun hidrolik sistem ile filtreden mümkün olduğunca uzaklaştırılması - Kalan ürünün tekrar çözülerek veya sadece filtrede bırakılarak bir sonraki parti ile geri dönüştürülmesi - Ekipmanın kapalı kalması.	- Çamurun kurutulması (vakum ve ısıtılmalı ekipmanla) - Kuru ürünün hidrolik sistemle uzaklaştırılması - Kalan ürünün N₂ ile üflenmesi ve bir siklon ile ürünün geri kazanılması - Ekipmanın kapalı kalması.

Elde edilen çevresel faydalar

Yaygın emisyonların en aza indirilmesi.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir. Basınçlı Nutsche filtreleri, petrokimya, inorganik ve organik kimyasal, ince kimyasal ve özellikle cGMP koşullarında çalışmayı içeren eczacılık endüstrilerinde başarıyla kullanılmaktadır. Hemen hemen her katı-sıvı ayırma sorunu için, sürekli, yarı-sürekli veya süreksiz çalışmaya uygun ekipmanlar mevcuttur ve her biri çok çeşitli uygun tasarımlarla üretilmektedir.

Katı-sıvı ayrımı da santrifüjlerle gerçekleştirilir ve sistem sonraki işlemler için kapalı tutulur [99, D2 açıklamaları, 2005].

Ekonomik boyut

Güçlendirme maliyetleri.

Uygulamanın gerekçesi

Yaygın emisyonların en aza indirilmesi.

Literatür referansları ve örnek tesisler

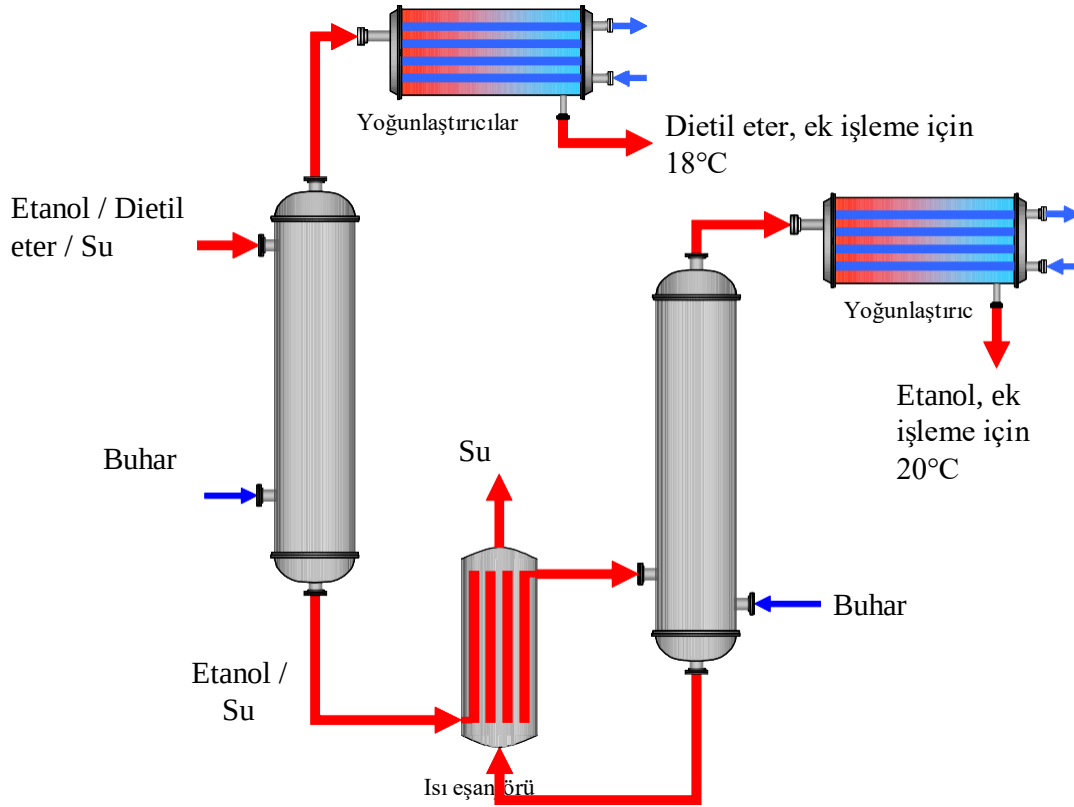
[89, 3V Green Eagle, 2004], [91, Serr, 2004], *088I,X*

4.2.20 Damıtma işlemlerinden egzoz gazı hacim akışlarının en aza indirilmesi

Açıklama

Yoğunlaştırıcının yerleşimi yeterli ısı giderimine izin verdiği takdirde, damıtmadan kaynaklanan egzoz gazı hacim akışları hemen hemen sıfıra indirilebilir. Şekil 4.19'da, etanol/dietileter/su karışımının ayrılmasına ilişkin bir örnek gösterilmektedir. İlk kolon su ve etanolden dietil eteri ayırırken, ikinci kolon %94 etanol ve %6 su içeren bir üst ürün ve sudan oluşan bir alt ürün verir. Yoğunlaştırma, suyla soğutulan yoğunlaştırıcılarla gerçekleştirilir (10 – 12 °C).

Enerji tüketimi, alt çıktı ve besleme arasında ısı alışverişi yoluyla optimize edilir.



Şekil 4.19: Kapalı damıtma sistemi örneği

Elde edilen çevresel faydalar

- Damıtmalardan kaynaklanan VOC emisyonlarının önlenmesi
- Azaltma sistemlerinin yükünün azaltılması.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

062E örneği:

- ısıtma: buhar
- besleme: 460 kg/saat
- acil basınç tahliyesi ekipmanları.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilirlik.

Damıtma girdisinde yoğunlaşmayan gazlar çözünmüşse (örneğin inert gazlar), damıtmanın başlangıç aşamasında eklenen miktarla başa çıkmak için önlemler alınmalıdır.

Benzer şekilde organik çözücülerden yeniden kristalleştirme için de uygundur (*064E*).

Ekonomik boyut

Havalandırılmalı sistemlere kıyasla önemli bir ek maliyet yoktur.

Uygulamanın gerekçesi

Maliyet avantajları.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[54, Verfahrens u. Umwelttechnik Kirchner, 2004], *062E*

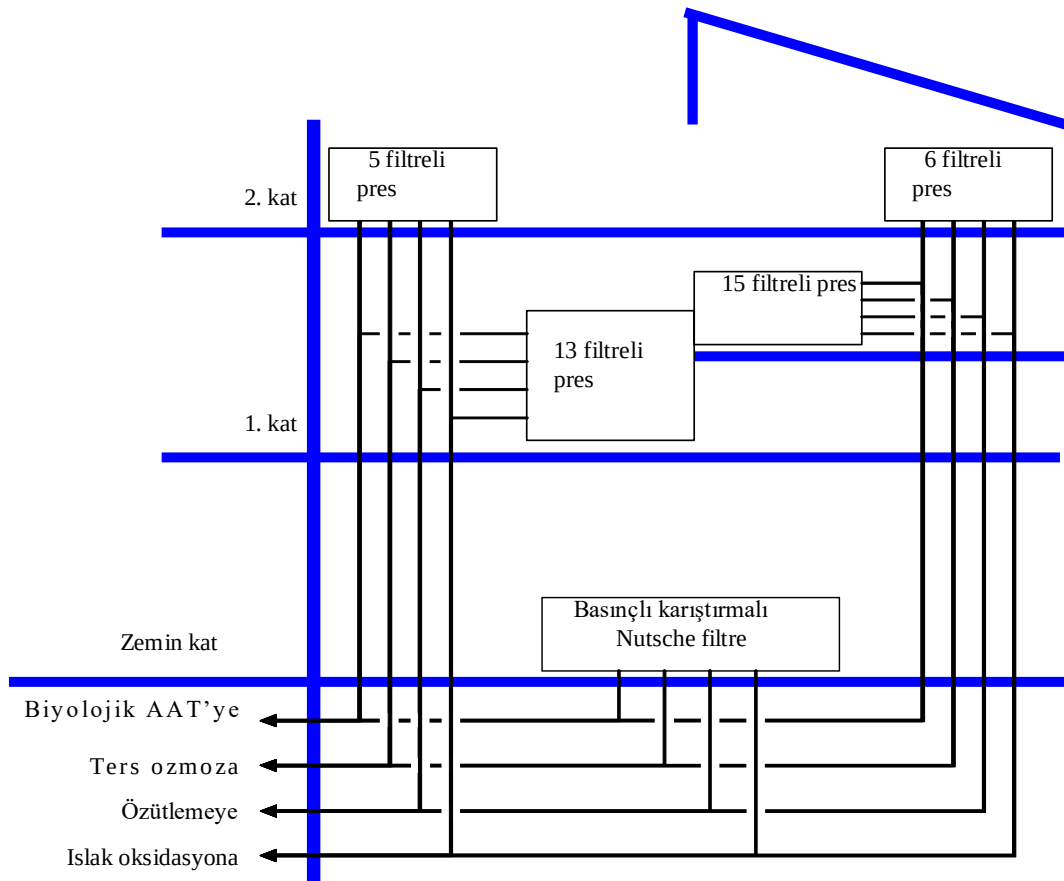
4.2.21 Atık su akışlarının ayrılması

Açıklama

Çok amaçlı bir sahadaki atık su akışlarının yönetimine yönelik stratejiler, gerçekte atık su akışlarının ayrılarak farklı hedef konumlara gönderilmesinin sağlanamaması durumunda etkisizdir. Tek bir ürünün imalatında ve hatta farklı üretim operasyonları dikkate alındığında, oluşturulan atık su akışının varış yeri sık sık değişebilir. Örneğin:

Ürün 1	Ana sıvı 1. Yıkama suyu 2. Yıkama suyu	Islak oksidasyon Biyolojik AAT Biyolojik AAT
Operasyonun sonu	Durulama suyu	Biyolojik AAT
Ürün 2	Ana sıvı 1 Ana sıvı 2 Yıkama suyu	Özütleme Islak oksidasyon Biyolojik AAT

015D,I,O,B sahasında, atık su akışlarının tipik kökenleri, sıvı-katı ayırma bileşenleridir (filtre presleri, diğer filtreler). Bu ekipmanların hepsi, atık su akışları için dört ana varış noktasına bağlıdır: Biyolojik AAT ve ön arıtma tesisleri (Şekil 4.20).



Şekil 4.20: Bir üretim binasından atık su akışlarının ayrılması

Elde edilen çevresel faydalar

Operatörlerin atık su akışlarının yönetimini gerçekleştirmesini sağlar.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Benzer örnek: *068B,D,I*

Ekonomik boyut

Borular, ölçüm cihazları, kontroller, otomatik valflere vb. ilişkin maliyetler

Uygulamanın gerekçesi

Bir yönetim stratejisinin gerçekleştirilmesi.

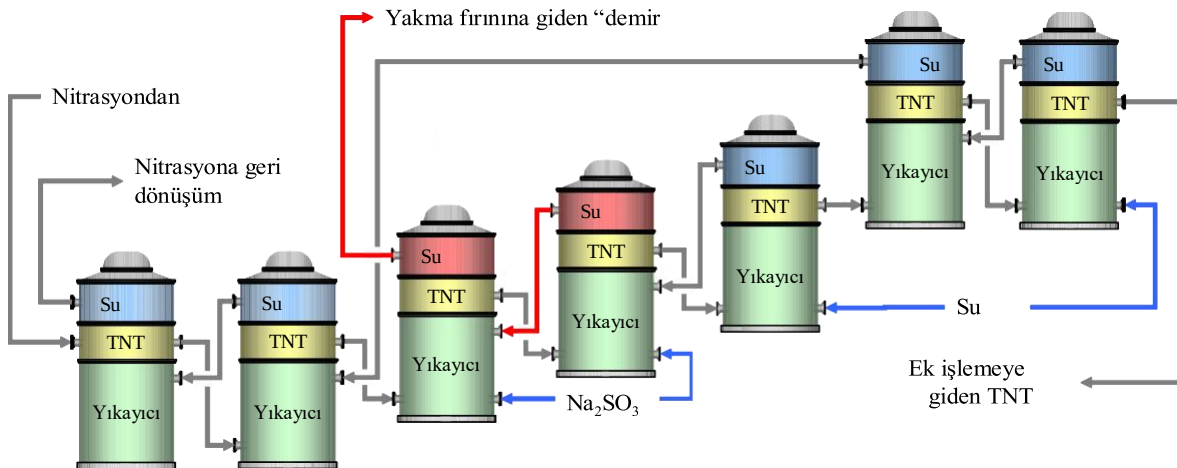
Literatür referansları ve örnek tesisler

[31, Avrupa Komisyonu, 2003], *015D,I,O,B*

4.2.22 Karşı akımlı ürün yıkama

Açıklama

Bir bitirme adımı olarak, organik ürünler, safsızlıkları gidermek için genellikle sulu bir faz ile yıkanır. Düşük su tüketimi (ve düşük atık su üretimi) ile birlikte yüksek verimlilikler, diğer saflaştırma adımlarıyla da birleştirilebilen karşı akımlı yıkama ile sağlanabilir. Şekil 4.21’de trinitrotoluenin (TNT) imalatında karşı akımlı ürün yıkama uygulaması gösterilmektedir. Ek saflaştırma adımı, sodyum sülfid ilavesi ve “demir paslı suyun” giderilmesiyle simetrik olmayan TNT’leri ortadan kaldırır.



Şekil 4.21: TNT üretiminde karşı akımlı ürün yıkama

Elde edilen çevresel faydalar

- Daha düşük su tüketimi
- Daha az atık su oluşumu
- Belirli içeriklerin veya konsantrasyonların bir kısmının geri dönüştürülmesi veya ayrı olarak artırılmasına imkan tanır.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Geniş çapta uygulanabilir.

Yıkama işleminin optimizasyon derecesi, üretim düzeyine ve düzenliliğine bağlıdır. Yani, karşı akımlı yıkama bir üretim prosesine özel olarak uyarlanabildiğinden, özellikle büyük ölçekli tesislerde ekonomiktir. Küçük miktarlar, deneysel üretim çalışmaları ve kısa veya nadir üretim operasyonları için bu prosesler kullanılamaz [62, D1 açıklamaları, 2004].

Ekonomik boyut

Maliyet avantajları.

Uygulamanın gerekçesi

Maliyet avantajları ve su tüketimi.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[91, Serr, 2004], *062E*, *064E*

4.2.23 Reaksiyon kontrolü için örnek: Azo bağlama

Açıklama

Bir azo bağlama partisi, bileşenler karıştırıldıktan hemen sonra veya birkaç saat sonra tamamlanabilir. Fazla diazonyum bileşiğinin hala mevcut olup olmadığını kontrol etmek için, filtre kağıdına bir damla reaksiyon çözeltisi, kolayca bağlanan bir bileşenle (örneğin zayıf alkali H asidi çözeltisi) birlikte damlatılır. Herhangi bir renklenme görünmüyorsa, bağlanma tamamlanır. Tüketilmeyen bağlama bileşeninin varlığı, bir diazonyum tuzu çözeltisi ile belirlenebilir.

Elde edilen çevresel faydalar

- Elde edilen ana sıvının KOİ yükünün azaltılması
- Başlangıç malzemelerinin daha etkin kullanımı.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Özellikle nicel dönüşümün mümkün olduğu durumlarda (örneğin bağlama veya ekleme reaksiyonları) çok çeşitli proselere benzer şekilde uygulanabilir.

Ekonomik boyut

- Daha yüksek verim
- Daha düşük atık su arıtma maliyetleri.

Uygulamanın gerekçesi

Ekonomik nedenler.

Literatür referansları ve örnek tesisler

004D,O

4.2.24 Yüksek tuz içerikli ana sıvılardan kaçınma

Açıklama

Elde edilen ana sıvıların (çoğunlukla yüksek organik yükler içeren) saflaştırılması genellikle tuz içeriği ile sınırlandırıldığından, tuzla çöktirme veya toplu nötrleştirme (örneğin alkali ilavesi veya "kireçleme" veya "tebeşirleme") yoluyla ürün ayırımından kaçınılmalıdır. Örnekler arasında, tuz içeriği çok yüksek değilse bir sülfürik asit tesisinde geri dönüştürülebilen, sülfonasyon veya nitrasyonlarda kullanılan asitler yer alır.

Alternatif teknikler şunları içerir:

- membran prosesleri (bkz. Bölüm 4.2.26)
- çözücü bazlı prosesler
- reaktif özütme (bkz. Bölüm 4.2.25)
- ara izolasyon adımının iptal edilmesi (bkz. Bölüm 4.2.4)

Çözücü bazlı prosese geçiş için bir örnek [9, Christ, 1999]'da verilmiş ve Tablo 4.16'da gösterilmiştir.

[9, Christ, 1999]	Eski proses	Yeni proses
	H ₂ SO ₄ 'te reaksiyon	Çözücü bazlı
Çöktirme yöntemi	Tuzla çöktirme	pH ayarı ve vakumlu soğutma
H₂SO₄'ün geri kazanımı mümkün mü?	Hayır	Evet
Ana sıvı biyolojik AAT'ye mi gidiyor?	Evet KOİ 3000 t/yıl Düşük düzeyde bozunabilir	Hayır

Tablo 4.16: Tuzla çökelmeyi önlemek için proses modifikasyonu

Elde edilen çevresel faydalar

- Ana sıvıların saflaştırılmasını ve özellikle kullanılan H₂SO₄'ün geri kazanılmasını sağlar
- Atık sudaki organik yükün azalması.

Çapraz ortam etkileri

Çözücü bazlı bir prosese geçilmesi durumunda VOC emisyonları ve geri kazanım/azaltma için ek enerji/kimyasal tüketimi.

İşletim verileri

Alternatif ayırma tekniğine/alternatif prosese bağlıdır.

Uygulanabilirlik

Neden olan prosesi değiştirme seçeneklerine bağlıdır.

Ekonomik boyut

İlgili alternatiflere bağlıdır, örneğin:

- Çözücü bazlı bir prosese geçiş nedeniyle tüm proseslerin değiştirilmesi veya yeni geri kazanım/azaltma tekniklerinin oluşturulması gerekiyorsa yüksek maliyetler
- Alternatif ayırma tekniklerinin verimi artırması ve bertaraf etme maliyetlerini optimize etmesi durumunda ekonomik faydalar.

Uygulamanın gerekçesi

- Atık suda yüksek organik yükler
- Ek bertaraf etme maliyetleri.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[15, Köppke, 2000], [9, Christ, 1999]

4.2.25 Reaktif özütleme

Açıklama

Organik asitler, hidrokarbonlarda çözünmüş uygun bir organik baz ile pH ayarlamasından sonra sulu çözeltilerden seçici olarak özütlenebilir. Bu baz genellikle bir üçüncül amindir (örneğin ®Hostarex A327). Asit ve baz, organik fazda kararlı bir kompleks bileşik oluşturur. Faz ayırımından sonra kompleks, sulu NaOH eklenerek bölünür ve asit, bir sodyum tuzu olarak elde edilebilir. Baz ve hidrokarbonlar kapalı çevrimde kullanılır.

Elde edilen çevresel faydalar

- değerli ham madde veya ürünün geri kazanılması
- organik atık su yükünün azaltılması.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

Ayırma hedefine bağlıdır.

Uygulanabilirlik

Organik bazlar için genel prosedür

mümkündür. Diğer uygulamalar [6, Ullmann,

2001]:

- Shellsol AB'de %5 trioktil amin içeren fenoller ve bisfenoller
- Shellsol AB'de %20 trioktil amin içeren merkaptobenzo tiazol
- klasik kompleks oluşturucu/şelatlayıcı maddeler içeren metal katyonlar.

Ekonomik boyut

- Geri kazanılan ham madde veya ürünün daha sonraki işlemler için yeterince saf olması durumunda karlıdır
- Daha düşük atık su arıtma maliyetleri.

Uygulamanın gerekçesi

- Ham madde veya ürünün geri kazanılması
- Atık su arıtma maliyetlerinin azaltılması
- Atık su giderlerinin azaltılması [62, D1 açıklamaları, 2004].

Literatür referansları ve örnek tesisler

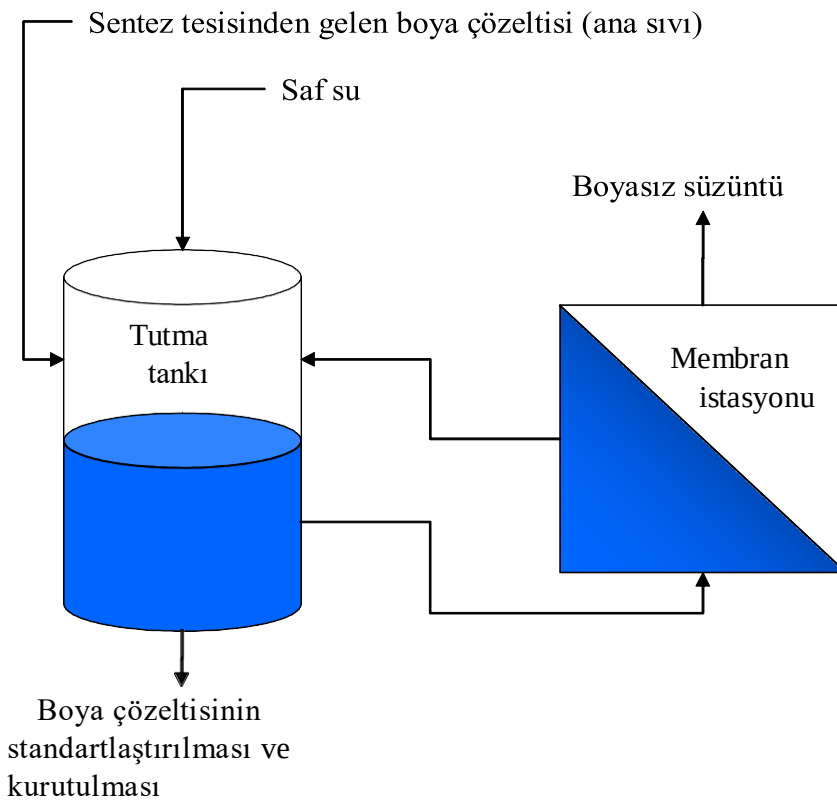
[6, Ullmann, 2001, 9, Christ, 1999, 33, DECHEMA, 1995] ve içindeki referanslar

4.2.26 Boya imalatında basınçlı geçirgenliğin kullanılması

Açıklama

Suda çözünür boyaların üretiminde, ürünün ayrılması sıklıkla tuzla çöktürme, filtreleme, yeniden çözme veya yeniden askıya alma, yeniden filtreleme ve kurutma yöntemleriyle gerçekleştirilir. Bu proseste, yüksek KOİ ve tuz yüklerine sahip ana sıvılar üretilir. Basınçlı geçirgenlik (bkz. Şekil 4.22) bu adımların yerini alarak daha yüksek verim ve daha az atık akışı sağlayabilir.

Basınçlı geçirgenlik tesislerinde su, inorganik tuz ve küçük organik molekülleri geçiren, ancak çözeltideki boyaları nicel olarak tutan yarı geçirgen membranlar kullanılır. Tuz içeren sentez çözeltisi, reaksiyon kabından tutma tankına ve ardından basınç altında membranların içinden geçer. Burada, tuz içeren ve neredeyse boya içermeyen süzuntu ile boya konsantresine ayrılır. Boya konsantresi tutma tankına geri döndürülür.



Şekil 4.22: Basınç geçirgenliği kullanarak ürün ayırma

Elde edilen çevresel faydalar

Tablo 4.17’de geleneksel ürün saflaştırma çalışmasına kıyasla başlıca çevresel faydalar gösterilmektedir.

		Geleneksel proses	Basınçlı geçirgenlikle
Üretilen boya		1 ton	1 ton
Atık su akışları	Miktar	7,0 ton	-%90
	Tuz yükü	1,5 ton	-%90
	KOİ	50 kg	-%80

Tablo 4.17: Basınç geçirgenliği ile ürün ayırmanın çevresel faydaları

Çapraz ortam etkileri

Diğer çevresel ortamlara geçiş bildirilmemiştir. Birkaç adımlı geleneksel bir prosesin tek adımlı bir prosese dönüştürülmesi nedeniyle, enerji tüketiminin artması beklenmemektedir.

İşletim verileri

Ayırma gereksinimlerine göre mikro-filtreleme, ultra-filtreleme, nano-filtreleme veya ters ozmoz düzenekleri kullanılmaktadır. Membran yüzeyleri spiral sargılı, plaka şeklinde veya boru şeklinde modüller biçimindedir. Çalışma basıncı ve verimi, membran özelliklerine ve ayırma görevine bağlıdır.

Uygulanabilirlik

Basıncılı geçirgenlik yalnızca suda çözünür boyaların üretimiyle sınırlı olmayıp prensipte çeşitli ayırma görevlerine uygulanabilir niteliktedir. Özel durumlarda önemli ön koşullar şunlardır:

- Hem uygun hem de güvenilir membranların mevcut olması
- Tatmin edici ürün kalitesine ulaşılabilir olması.

Diğer örnekler:

- Üçüncül aminin (ürün) atık su akışlarından ters ozmoz ile ayrılması. Geri kazanılan ürün ve azalan atık su maliyetleri çok kısa geri ödeme süreleri sağlar (*007I*)
- fermantasyon ürünlerinin ultra-filtreleme yoluyla ayrılması [46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003].

Ekonomik boyut

Ekonomik avantajlar şunlardır:

- Atık su maliyetlerinin azalması
- Eş değer ve bazen daha yüksek ürün kalitesi
- %5'e kadar daha fazla verim
- Standartlaştırma yardımcıları maliyetlerinden tasarruf.

Uygulamanın gerekçesi

Atık su yüklerinin azaltılması, verim optimizasyonu ve maliyet avantajları.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[9, Christ, 1999], [61, Martin, 2002], *060D,I*, *004D,O*, *007I* ve içindeki referanslar.

4.2.27 Zemin koruması

Açıklama

Zemin ve yer altı suları için kontaminasyon riski teşkil edebilecek maddelerin (genellikle sıvılar) kullanıldığı tesislerin, dökülme potansiyelini en aza indirecek şekilde inşa edilmesi işletilmesi ve bakımının yapılması gerekir. Tesisler sızdırmaz, sağlam ve olası mekanik, termal veya kimyasal strese karşı yeterli dayanıklılığa sahip olmalıdır. Sızıntıların hızlı ve güvenilir bir şekilde fark edilmesi gerekir. Sızıntı yapan maddeler güvenli bir şekilde tutulmalı ve arıtılmalı/bertaraf edilmelidir. Bu, diğer önlemler uygulamaya koyulmadan önce dökülebilecek madde miktarına göre geçirimsiz ve sağlam bir tutma alanı uygulanarak gerçekleştirilir. Alternatif olarak kaçak tespitli çift duvarlı ekipmanlar kullanılabilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Zemin, yüzey suyu ve yer altı suyu kirliliğinin önlenmesi.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

Zemin koruma önlemleri, zemin, yüzey suyu veya yer altı suyunun kirlenmesi durumunda kullanılan bir maddeden kaynaklanan tehlikeye bağlıdır.

Önlemler arasında şunlar yer alır:

- En büyük tank veya tambura veya alttan borularla birbirine bağlı olmaları durumunda birden fazla tankın kapasitesine dayalı olarak yeterli tutma hacimlerinin sağlanması
- Tüm set yapılarının bütünlüğünün ve sızdırmazlığının ve bunların su veya diğer maddelerin sızmasına karşı direncinin test edilmesi ve gösterilmesi
- Malzemelerin yalnızca sızıntı akışına karşı korunan belirlenmiş alanlarda yüklenmesi ve boşaltılması
- Bertaraf edilmeyi bekleyen malzemelerin sızıntı akışına karşı korunan belirlenmiş alanlarda depolanması ve toplanması
- Tesislerin görsel olarak denetlenebilecekleri şekilde tasarlanması
- Dökülmenin meydana gelebileceği tüm pompa haznelerinin veya diğer arıtma tesisi odalarının yüksek sıvı seviyesi alarmları ile donatılması veya alternatif olarak, personel tarafından pompa haznelerinin düzenli olarak denetlenmesi
- Tankların taşma kontrolörleri ile donatılması
- Tankların ve boru hatlarının test ve muayenesine yönelik programlar
- Su dışındaki malzemeleri taşımak için kullanılan borulardaki flanşlarda ve vanalarda sızıntı olup olmadığının kontrol edilmesi (örneğin görsel muayene veya suyla test). Bu denetimlerin bir günlüğünün tutulması
- Su dışındaki malzemeleri taşımak için kullanılan borulardaki flanşlardan ve vanalardan sızıntıların toplanması için toplama sistemleri
- Muhafaza bariyerleri ve uygun emici malzemelerin temini.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Boru tesisatının setle çevrelenmiş bir alan içinde olduğu ve salımın bir tehlikeye yol açmayacağı durumlarda resmi denetimler gereksizdir [62, D1 açıklamaları, 2004].

Depolama tesislerinde zemin koruması için bkz. [64, Avrupa Komisyonu, 2005].

Ekonomik boyut

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın gerekçesi

Zemin, yüzey suyu ve yer altı suyu kirliliğinin önlenmesi.

Literatür referansları ve örnek tesisler

019A,I, *020A,I*, *001A,I*, *014V,I*, *015D,I,O,B*

4.2.28 Yangın söndürme suyu ve kontamine olmuş yüzey suyunun tutulması

Açıklama

Yangın söndürme suyu veya kontamine olmuş yüzey suyu, yüzey suyu sisteminden toplanır ve sahadaki maksimum yangın söndürme suyu deşarjını ve aynı zamanda belirli bir miktarda yağmur suyunu tutacak şekilde tasarlanmış bir havuzda depolanır. Tutulan sıvı, gerektiği gibi kontrollü bir hızla AAT'ye pompalanabilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Zemin, yüzey suyu ve yer altı suyu kirliliğinin önlenmesi.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

Tutma hacmi, depolanan/kullanılan malzemelerin miktarına ve özelliklerine bağlıdır ve örneğin 24 saatte 50 mm yağış hesaba katılarak hesaplanır.

Genellikle TOC = 20 mg/l seviyesinde otomatik valf eylemi içeren hat içi izleme ile.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Mevcut sahalardaki mekansal kısıtlamalar ciddi bir engel teşkil edebilir [99, D2 açıklamaları, 2005]. Atık su boru sistemi de tutma hacmi içinde değerlendirilebilir [99, D2 açıklamaları, 2005].

Ekonomik boyut

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın gerekçesi

Zemin, yüzey suyu ve yer altı suyu kirliliğinin önlenmesi.

Literatür referansları ve örnek tesisler

017A,I, *018A,I*, *019A,I*, *020A,I*

4.2.29 Örnek: Fosgenasyon operatörlerinin eğitimi

Açıklama

Toksik maddelerin kullanımı, bir operatörün normal işletimde güvenli bir şekilde çalışması ve normal işletimden sapmalar meydana geldiğinde yeterli müdahalede bulunması için yeterli bilgiye sahip olmasını gerektirir. Bu nedenle fosgen ile çalışan bir operatörün eğitimi şunları içerir:

Teorik eğitim

- fosgen hakkında bilgi (örneğin toksikoloji, fiziksel ve kimyasal özellikler)
- fosgenasyon prosesi hakkında bilgi
- depolama ve boru tesisatı
- algılama ve acil durum sistemleri hakkında çalışma bilgisi
- yıkayıcılarda emisyon azaltımı
- fosgen içeren çözücülerin aktarımı ve nötralizasyonu
- numune alma
- fosgen ile zehirlenme
- acil durum planı
- kişisel koruyucu donanım.

Uygulamalı eğitim

- Yıkayıcıların çalışması ve kontrolü
- Güvenlik cihazlarının kontrol edilmesi, etkinleştirilmesi ve kapatılması
- Yoğunlaştırıcıların kontrol edilmesi, etkinleştirilmesi, kapatılması, doldurulması ve boşaltılması
- Fosgen silindirlerinin takılması ve çıkarılması, ısıtmanın etkinleştirilmesi
- Fosgen tüketiminin dengelenmesi
- Numune alma
- Fosgenasyonun kontrolü
- Gazdan arındırma ve nötralizasyon
- Soğutma sistemi
- Fosgen testi
- Fosgen kullanımı için bağlantı parçaları
- Bağlantı boruları
- Sapma durumunda müdahale ve eylemler.

Elde edilen çevresel faydalar

Fosgenin depolanması ve kullanılmasından kaynaklanan risklerin sınırlandırılması.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Tehlikeli maddelerin kullanımı veya diğer tehlikeli işlemler için genel olarak uygulanabilir [62, D1 açıklamaları, 2004]. Her bir maddenin özellikleri ve koşulları, eğitim içeriğinde değişiklik yapılmasını gerektirebilir.

Ekonomik boyut

Eğitimle ilgili ek maliyetler (zaman, materyaller vb.)

Uygulamanın gerekçesi

Fosgenin depolanması ve kullanılmasından kaynaklanan risklerin sınırlandırılması.

Literatür referansları ve örnek tesisler

024A,I

4.2.30 Örnek: Fosgenin kullanımı**Açıklama**

Fosgenin yüksek toksisitesi nedeniyle, depolama ve kullanımdan kaynaklanan riskleri sınırlamak için önlemler alınması gerekir. Bunlar, Tablo 4.18'de (sonraki sayfa) verilen önlemleri içermektedir.

Elde edilen çevresel faydalar

Fosgenin depolanması ve kullanılmasından kaynaklanan risklerin sınırlandırılması.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak toksik maddelerin (örneğin Cl₂, gaz halindeki amonyak, EtO vb.) kullanımı ve depolanmasında uygulanabilir. Her bir maddenin özellikleri ve koşulları, önlemlerde değişiklik yapılmasını gerektirebilir.

Ekonomik boyut

Geleneksel düzenek/geleneksel işleme kıyasla daha yüksek maliyetler.

Uygulamanın gerekçesi

Fosgenin depolanması ve kullanılmasından kaynaklanan risklerin sınırlandırılması.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[116, Fosgen Paneli, 2005], *024A,I*

Önlem	Açıklamalar [99, D2 açıklamaları, 2005]
Fosgenin depolanması, fosgenasyon prosesi ve azaltma için ayrı alanların bulunması	Optimum önlem boyuta bağlıdır: Ünite ne kadar büyükse, bölümler arasındaki yollar o kadar uzundur ve bölümleri birleştirmek ve bir arada toplamak o kadar uygun olabilir.
Depolanan miktarın en aza indirilmesi	Kesinlikle doğrudur, ancak özellikle prosesten fosgen geri kazanılırken tüm sistemin fosgen envanterini en aza indirmek için fosgen depolamasının artırılması gerekebilir.
Depolama birimlerinde bölmelerin oluşturulması (yani 48 kg fosgen için beş gaz tüpü)	Tüplerin boyutuna bağlı olarak (verilen örnekte standart tüpler olduğu kesin değildir) ve fosgen bölmelerinin/bölümlerinin toplam miktarının dezavantajları olabilir (örneğin, sızıntıları aramak daha zordur).
Her bir depolama biriminin dengeleme için tartılabilir olmasının sağlanması	Fosgen tüplerle temin ediliyorsa geçerlidir.
Fosgen algılama sistemi ile donatılmış reaktörlere çift cidarlı boruların uygulanması	Artan ve daha zor bakım çalışmalarına rağmen, fosgenasyon ünitelerinde kritik alanları korumak için çift duvarlı yapılar tercih edilen yöntem olabilir.
Depolama için eldiven kutusu (kontrollü hava ortamı) düzeneğinin kullanılması	Sızıntı durumunda fosgen temasından kaçınmanın başka bir yolu da temiz hava maskesi kullanmak olacaktır.
Reaktörlerin ayrı bir kabine yerleştirilmesi ve ardından yalnızca tam koruyucu giysi ve ekipmanlarla erişimin açılması	Fosgen içeren ekipmanların açılmasından kaçınılmalıdır. Ayrı kabinler, yapıların kapatılmasına ilişkin genel bir politikanın bir parçası olabilir. Yerleşim, fosgen miktarına ve/veya genel fosgen güvenlik sistemi ve stratejisine bağlıdır.
Sadece kapalı ekipmanların kullanılması	
Fosgen algılamaya dayalı otomatik eylem dahil olmak üzere valflerin yedekli hale getirilmesi	Diğer şirketler, acil durumlarda başarısız olacak gibi görünen yedeklilikler ile ilgili kötü deneyimler yaşamıştır. Düzgün çalışmayı garanti etmek için daha fazla test ve kontrol gerçekleştirme eğilimindedirler. Otomatik eylem için benzer sorunlar dikkate alınmalıdır.
Proses başlamadan önce azot ile basınç kontrolü uygulanması	
Yedekli ve bağımsız algılama ağlarının uygulanması	Bu, ünitenin boyutuna ve karmaşıklığına bağlıdır: Çok fazla yedeklilik, çelişkili bilgilere göre karar verme açısından sorunlara (otomatik veya beşeri) neden olabilir. Bazı şirketler, farklı algılama sistemleri anlamında yedeklilikleri sevmez ve en iyi bilinen ve en güvenilir olan yöntemleri tercih ederler. Bazı şirketler algılama ağları konusunda iyi deneyime sahiptir; daha büyük tesisler genellikle uzun tutma sürelerini sevmez ve (kritik) noktasal algılamayı tercih ederler.
Prosesin boşaltılması, örneğin yoğunlaştırıcılar (+5, -30 ve -60 °C) ve iki yıkayıcı aracılığıyla	Uygulanacak sıcaklıklar, sistemin çalıştırıldığı basınca bağlıdır.
Oda havasının bir yıkayıcı aracılığıyla boşaltılması	Açık yapıdaki tesisler için geçerli değildir. (Örneğin kişisel güvenlik ekipmanlarının kullanımına bağlı olarak) tüm güvenlik sistemi, oda havasına önemli miktarda fosgenin yayılmasına izin veriyorsa (bkz. örneğin reaktörlerin açılması), oda havasının boşaltılması imkanı değerlendirilmelidir. Diğer durumlarda, ihtiyaç duruma göre değerlendirilmelidir.
Acil durumlar için amonyak gazı kaynağı bulundurulması	Amonyak, fosgen için çok etkili bir nötralize edici maddedir; ancak, uygulanması için durumun dikkatli bir şekilde değerlendirilmesi gerekir (örneğin kapalı yapılarda)
Operatörlere özel eğitim verilmesi	

Bölüm 4

Sıkı çalışma prosedürlerinin uygulanması	

Tablo 4.18: Fosgenin depolanması ve kullanılmasından kaynaklanan riskleri sınırlamaya yönelik önlemler

4.3 Atık akışlarının yönetimi ve arıtılması

CWW'ye dair MET-Ref arayüzü [31, Avrupa Komisyonu, 2003]

“Kimya sektöründe yaygın atık gaz ve atık su arıtma/yönetim sistemleri” konulu MET-Ref, kimyasal endüstrisinin genelinde yaygın olarak uygulanan teknikleri açıklamaktadır. Sonuç olarak, yalnızca genel sonuçlara ulaşılmış ve Organik İnce Kimyasalların imalatının belirli özellikleri dikkate alınmamıştır.

Bir bilgi kaynağı olarak CWW hakkındaki MET-Ref sonuçlarının kullanıldığı OFC hakkındaki MET-Ref’de, OFC bağlamında bu tekniklerin ek bir değerlendirmesi sunulmaktadır. Belgenin ana konusu, işletme modunun (toplu imalat, üretim operasyonları, sık ürün değişimi) arıtma tekniklerinin seçimi ve uygulanabilirliği üzerindeki etkisinin yanı sıra çok amaçlı bir sahayı yönetmenin zorluklarıdır. Ayrıca performans değerlendirmesi yapılmakta ve OFC'ye özgü bilgi ve verilere dayalı olarak sonuçlara ulaşılmaktadır.

Geri kazanım ve azaltma teknikleri sonraki bölümlerde tekrar ayrıntılı olarak anlatılmamaktadır. Daha fazla bilgiye ihtiyaç duyarsanız lütfen CWW hakkındaki MET-Ref’ye [31, Avrupa Komisyonu, 2003] bakınız.

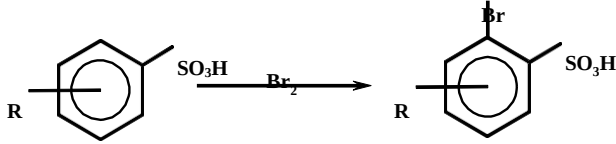
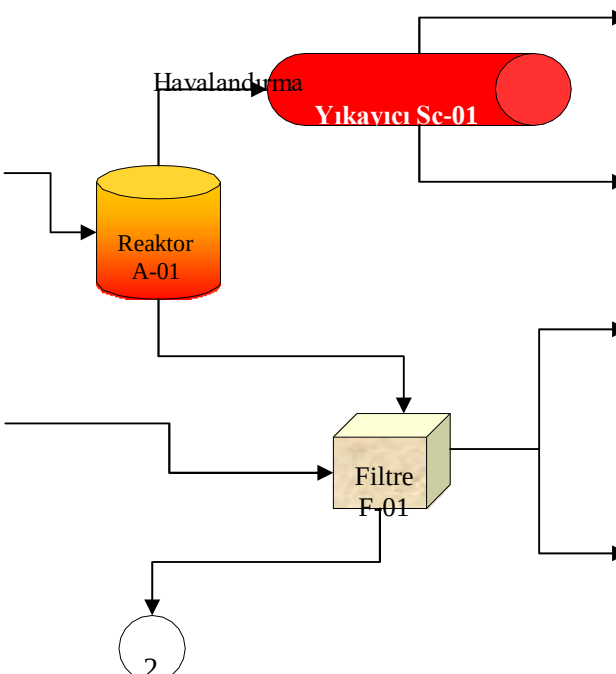
4.3.1 Denklikler ve izleme

4.3.1.1 Proses atık akışı analizi

Açıklama

Çok amaçlı bir sahada (bkz. Bölüm 2.2), kirliliğin önlenmesi ve kontrolü, ancak her bir prosesten kaynaklanan atık akışlarının ilk olarak tanımlanması ve karakterizasyonu durumunda mümkündür. Proses atık akışı analizi, işlemleri, girdileri ve atık akışlarını gösteren akış şemalarına dayanır. İkinci bir destekleyici çizelgede, her atık akışı için ilgili veriler sunulur.

Tablo 4.19 ve Tablo 4.20’de olası bir yöntem gösterilmektedir (gizlilik için örnekte değişiklik yapılmıştır).

Proses atık akışı analizi		Akış şeması
Örnek asidin toplu brominasyonu		
		
Girdi	İşlemler	Atık akışı Akış kodu Varış yeri Numune kodu
180 kg örnek asit 200 kg buz 300 kg NaCl 65,5 kg Br ₂ 300 litre HCl 2100 litre su		Sc-01 Sc-01a'dan atım Ana yıkayıcıya
6300 litre tuzlu su		Suda brom Sc-01b Geri kazanıma 129
		Ana sıvı F-01a Düşük basınçlı ıslak oksidasyona 181
		Yıkama suyu F-01b AAT'ye 198

Tablo 4.19: Proses atık akışı analizi, akış şeması

Tablo 4.20: Proses atık akışı analizi, atık su akışlarının özellikleri

Proses atık akışı analizi				Sulu akışlar								
Örnek bir asidin toplu brominasyonu												
Atık akışı	Akış kodu	Numune kodu	İçerik	Bozunabilirlik KOİ azaltma	Nitrifikasyon a toksisite	Seyreltme faktörü*	Parti başına litre	Yıllık parti sayısı	Parti başına kg cinsinden yük			
									KOİ	BOİ	AOX	
Suda brom	Sc01a	129	15 kg brom				1000					
Ana sıvı	F01a	181	26 kg kayıp başlangıç maddesi, NaCl, HCl, HBr	%35		770	2600	130	35			
Yıkama suyu	F01b	198	Kayıp ürün	%40		317	6300	130	1,5			
						* 2000 m ³ toplam çıkış suyu ile karıştırıldıktan sonra seyreltme.						

Elde edilen çevresel faydalar

Proses atık akışı analizi şunları sağlar:

- ☐ her bir atık akışının net bir şekilde tanımlanması ve karakterizasyonu
- ☐ atık akışının daha sonraki varış noktasına ilişkin kararlar için bir dayanak
- ☐ iyileştirme stratejileri için temel bilgiler.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomik boyut

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın gerekçesi

Proses tasarımının veya proses incelemesinin ana kısmı ve ayrıca emisyon envanterinin bir kısmı.

Literatür referansları ve örnek tesisler

006A,I, *017A,I*, *018A,I*

4.3.1.2 Atık su akışlarının analizi

Açıklama

Bir OFC sahasında çok çeşitli atık su akışları oluşturulur. Bu atık su akışlarının temel bir parametre setine dair bilgiler bir kez oluşturulur (aynı üretim adımıındaki tüm partilerin sürekli olarak aynı atık su akışını oluşturduğu varsayılarak) ve ayırma ve ön arıtma stratejileri için dayanak teşkil eder. Tablo 4.21’de, böyle bir temel veri setinin bir örneği gösterilmektedir.

Atık su akışları			
Günlük parti sayısı	1	Parti başına miktar	3100 litre
1999'daki partiler	47	1999'daki miktar	145700 litre
Parametre	Seviye	Günlük yük	Yıllık yük
KOİ	20000 mg/l	62,0 kg	2,9 ton
BOİ ₅	4400 mg/l	13,6 kg	641 kg
TOC	1600 mg/l	5,0 kg	234 kg
AOX	217 mg/l	673 g	31 kg
Toplam N	300 mg/l	0,8 kg	39 kg
Toplam P	Yok		
Ağır metaller	Cr	Yok	
	Ni	Yok	
	Cu	Yok	
	Zn	Yok	
Klorür	27200 mg/l	84,3 kg	4,0 ton
Bromür	103000 mg/l	319 kg	15 ton
SO ₄ ²⁻	Yok		
pH	1,0	KOİ/BOİ ₅ = 4,5	
Toksosite	Yok		
Biyolojik olarak yok edilebilirlik	%75 giderme (Zahn-Wellens), bkz. ek		
Nitrifikasyonun engellenmesi	Nitrifikasyon üzerinde etkisi yok		
Sonuç	Kolayca biyolojik olarak bozunabilir ve nitrifikasyonu engellemez. AOX ön arıtımı gereklidir.		

Tablo 4.21: Çok amaçlı bir tesisten atık su akışının analizi için örnek

Elde edilen çevresel faydalar

Ayırma ve ön arıtmayı sağlamak için temel veri setinin oluşturulması.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabiliridir.

Ekonomik boyut

Test maliyetleri.

Uygulamanın gerekçesi

Atık su yönetimine ilişkin temel gereksinim.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[84, Meyer, 2004]

4.3.1.3 Refrakter organik yük: Zahn-Wellens testi

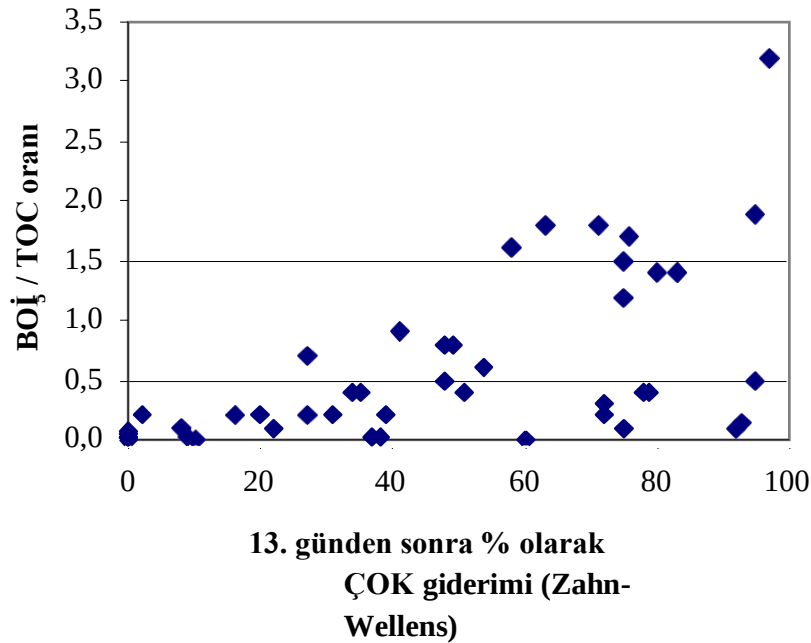
Açıklama

Bu test yönteminin amacı, organik maddelerin statik bir testte nispeten yüksek konsantrasyonlarda mikroorganizmalara (aktif çamur) maruz kaldığında ne derecede yok olduklarının değerlendirilmesidir. Test, daha önce test maddesine (özellikle sahadaki biyolojik AAT'den) maruz bırakılan aktif çamur kullanılarak gerçekleştirilebilir, bu da sıklıkla adaptasyonla sonuçlanarak organik maddenin önemli ölçüde daha kapsamlı bir şekilde bozunmasına yol açar. ÇOK (Çözülmüş Organik Karbon) (veya KOİ) değerleri ölçülür ve boş bir test düzeneğiyle karşılaştırılır. Gözlemlenen ÇOK (veya KOİ) giderimi, biyolojik olarak yok edilebilirliğin kanıtlanmış bir ölçüsüdür. Oksijen alımı da ölçülürse, test ayrıca gerçek bozunma, adsorpsiyon ve sıyırma etkileri arasında bir ayırım yapılmasına olanak tanıyabilir ve ayrıca test maddesinin engelleyici veya adaptasyon etkileri hakkında bilgi verir.

Elde edilen çevresel faydalar

Zahn-Wellens testi:

- Biyolojik olarak yok edilebilirlik ve biyolojik bozunabilirlik hakkında bilgi verir
- Biyolojik arıtma koşulları altında bir maddenin davranışı hakkında oldukça anlamlı bilgiler verir
- Sadece BOİ/TOC oranını belirlemek suretiyle mümkün olandan daha faydalı bilgiler sağlar. Şekil 4.23'te, düşük biyolojik bozunabilirliği belirtirken BOİ/TOC oranının farklı ve hatta yanlış sonuçlara yol açabileceği gösterilmektedir.
- Atık su akışlarının ek arıtımı konusunda bilinçli kararlar verilmesi için önemli bir bilgi kaynağıdır.



Şekil 4.23: Ana sınırlar üzerinde Zahn-Wellens testleri ve BOİ/TOC oranının karşılaştırılması

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Test maddeleri:

- test koşulları altında suda çözünür olmalı
- test koşulları altında ihmal edilebilir buhar basıncına sahip olmalı
- test konsantrasyonlarında bakteriler için inhibe edici olmamalı
- test sistemi içinde yalnızca sınırlı ölçüde adsorbe edilmeli
- test çözeltisinde köpürerek kaybolmamalıdır.

Genel olarak uygulanabilir. Zahn-Wellens testi genel olarak uygulanabilir ve ana sıvılar veya yıkama suları gibi atık su akışlarının refrakter organik karbonunu (ROC) belirlemek için yaygın olarak kullanılan kanıtlanmış bir yöntemdir.

Doğal biyolojik bozunabilirlik için diğer test yöntemleri ve ayrıca tarama testi yöntemleri (“kolayca biyolojik bozunabilirlik”) Tablo 2.11’de listelenmiştir.

Biyolojik bozunabilirlik testinden elde edilen sonuçlar, test koşulları ve süresine göre yorumlanmalıdır. Tarama yöntemlerinin (hatta BOİ/TOC oranının) yüksek biyolojik bozunabilirlik gösterdiği durumlarda, ileri düzey testlere gerek duyulmaz.

Ekonomik boyut

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın gerekçesi

Proses tasarımının veya proses incelemesinin ana kısmı ve ayrıca emisyon envanterinin bir kısmı.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[27, OECD, 2003], [17, Schönberger, 1991], *001A,I*, *014V,I*, *015D,I,O,B*, *023A,I*

4.3.1.4 Çözücüler (VOC), çok tehlikeli maddeler ve ağır metaller için kütle denklilikleri

Açıklama

Kütle denklilikleri, bir sahadaki prosesleri anlamak ve iyileştirme stratejileri geliştirmek için dayanak oluşturur. Tam bir kütle denkliliği için, girdilerin çıktılarına eşit olması gerekir. Tablo 4.22’de, bir kimyasal sahasındaki kütle denkliliğinin unsurları gösterilmektedir. Çıktı yollarının hepsi her durumda geçerli olmayabilir (örneğin ağır metaller imha edilemez).

Girdi	Çıktı
	<i>Dikkate alınan unsurlar</i>
	Noktasal kaynaklardan çıkan emisyonlar
Havaya karışan kayıplar	Kaçak emisyonlar
	Termal oksitleyici çıktısı
	AAT'nin nihai çıkış suyu içinde kaybedilenler
Suya karışan kayıplar	AAT giriş suyu
	AAT'den kaçak kayıplar
	AAT'de bozunan kısım
	Atık aktif çamur içinde kaybedilenler
	Yüzey sularına karışan kayıplar
+ açılış stoku	Tüketilen miktar
	Ürün içinde kaybedilenler
– kapanış stoku	Ara depolama
+ üretilen miktar	Sahada termal imha
	Termal oksitleyici girdisi
	Termal oksitleyici çıktısı
+ satın alınan miktar	
	Saha dışında termal imha
+ sahada geri dönüştürülen miktar	Sahada termal olmayan imha
	Diğer arıtma
	Saha dışında termal olmayan imha
	Sahada geri dönüşüm/yeniden kullanım
	Saha dışında geri dönüşüm/yeniden kullanım
	Sahada arazide bertaraf
	Saha dışında arazide bertaraf
	<i>Bilinmiyor</i>
%100	%100

Tablo 4.22: Bir kimyasal sahası için kütle denkliliği

Elde edilen çevresel faydalar

Sahadaki prosesleri anlamak ve iyileştirme stratejileri geliştirmek için kütle denklikleri gereklidir.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Çözücülerin kütle dengliği için kullanılan araçlardan biri, 1999/13/EC sayılı VOC Yönergesi Ek III'e uygulanan çözücü yönetim planıdır [99, D2 açıklamaları, 2005].

Ekonomik boyut

Ek ölçümlere (dolayısıyla ek maliyetler) ve bu nedenle ek personele ihtiyaç duyulur.

Uygulamanın gerekçesi

İzin koşulları, raporlama gereklilikleri ve kütle denklikleri iyileştirme stratejilerinin geliştirilmesi için dayanak olarak kullanılabilir.

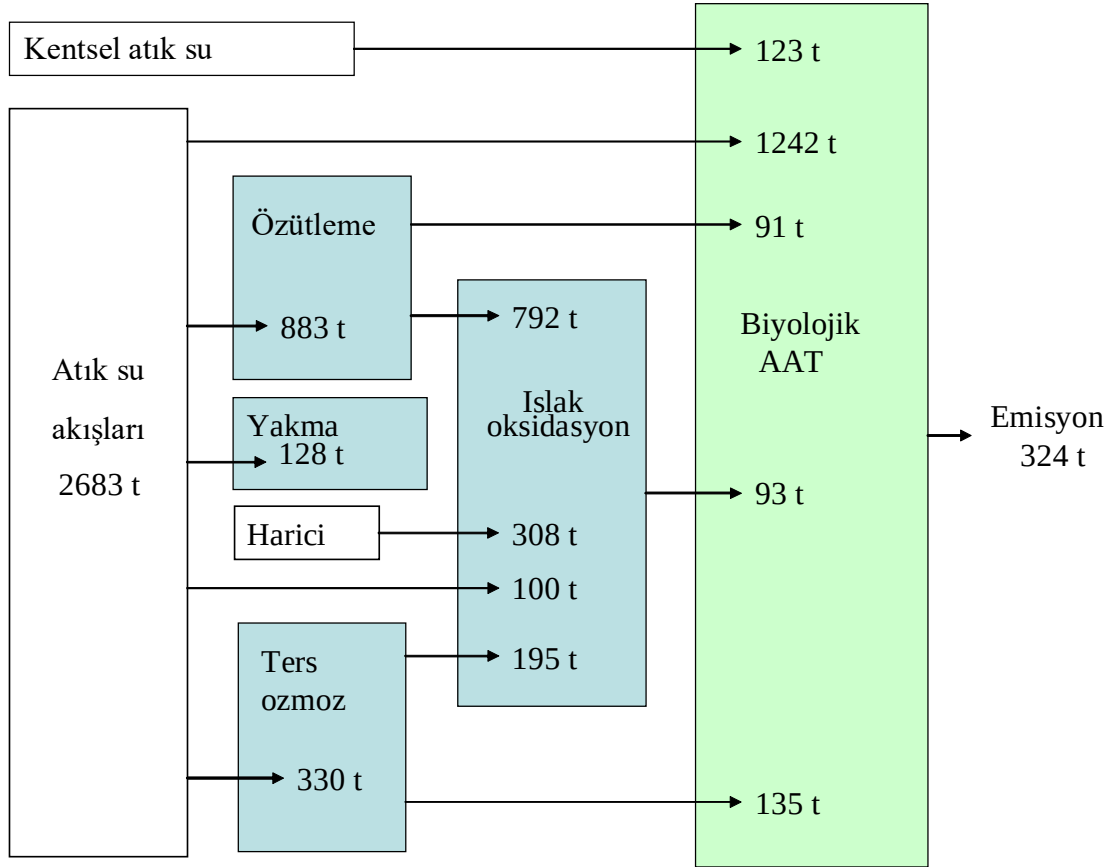
Literatür referansları ve örnek tesisler

006A,I, *017A,I*, *018A,I*, *019A,I*, *020A,I*, *007I*, *024A,I*

4.3.1.5 Atık su akışları için TOC denklığı

Açıklama

Atık su akışları için TOC kütle denklığı, bir sahadaki prosesleri anlamak ve iyileştirme stratejileri geliştirmek için dayanak oluşturur. Şekil 4.24'te 2000 yılı için *015D,I,O,B* sahasından bir örnek gösterilmektedir. Kütle denklığı, bir proses atık akışı analizine dayanır (Ayrıca bkz. Bölüm 4.3.1.1).



Şekil 4.24: Atık su akışları için TOC denklığı örneği

Elde edilen çevresel faydalar

Sahadaki prosesleri anlamak ve iyileştirme stratejileri geliştirmek için kütle denklıkları gereklidir.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomik boyut

Ek ölçümlere (dolayısıyla ek maliyetler) ve bu nedenle ek personele ihtiyaç duyulur.

Uygulamanın gerekçesi

İzin koşulları, raporlama gereklilikleri ve kütle denklilikleri iyileştirme stratejilerinin geliştirilmesi için dayanak olarak kullanılabilir.

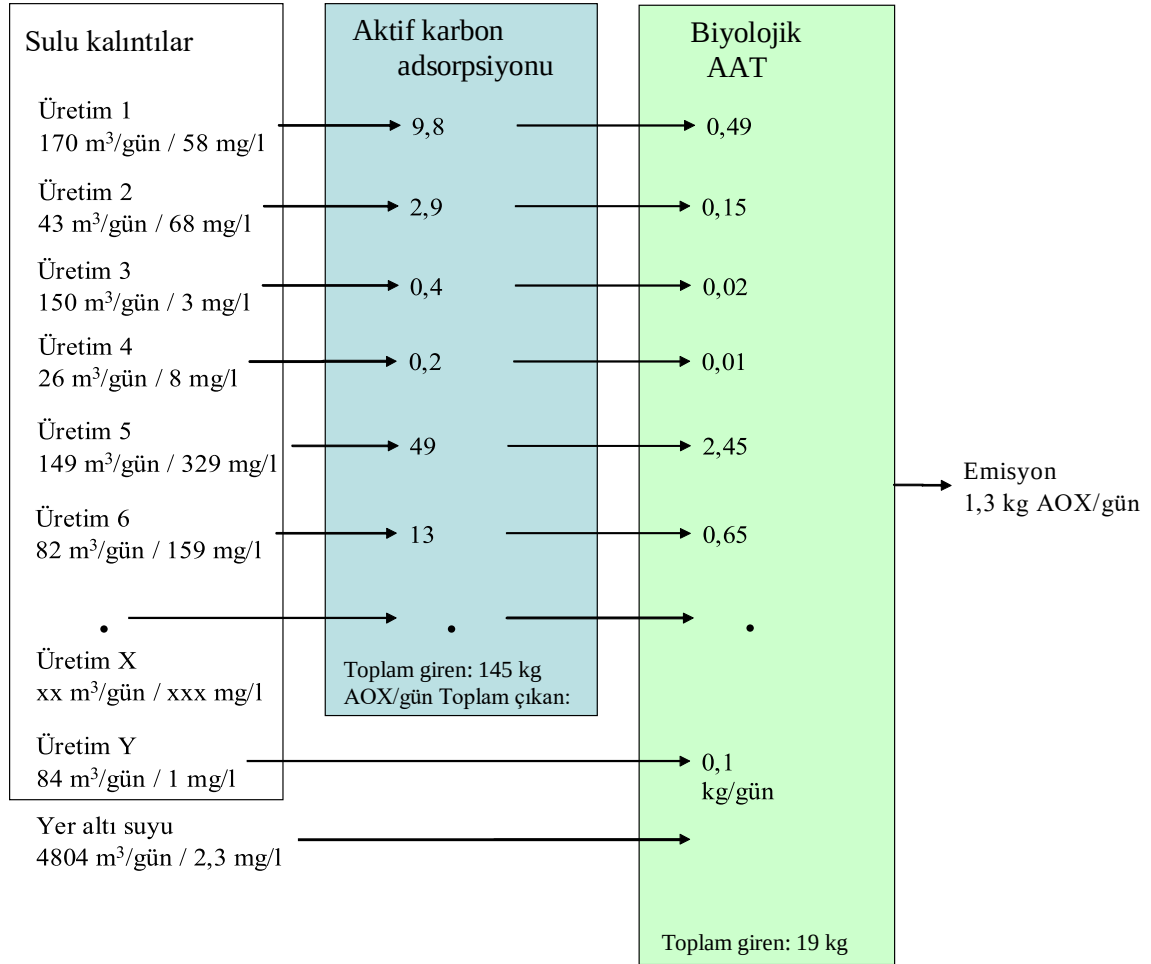
Literatür referansları ve örnek tesisler

015D,I,O,B

4.3.1.6 Atık su akışları için AOX denkliği

Açıklama

Atık su akışları için AOX kütle denkliği, üretim sahasında halojenli bileşiklerin izlenmesi ve ek iyileştirme amacıyla önceliklerin belirlenmesi için dayanak oluşturur. Şekil 4.25'te 2003 yılı için *009A,B,D* sahasından bir örnek gösterilmektedir. Kütle denkliği, bir proses atık akışı analizine dayanır (ayrıca bkz. Bölüm 4.3.1.1).



Şekil 4.25: Atık su akışları için AOX denkliği örneği

Elde edilen çevresel faydalar

Sahadaki prosesleri anlamak ve iyileştirme stratejileri geliştirmek için kütle denklileri gereklidir.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilirlik.

Ekonomik boyut

Ek ölçümlere (dolayısıyla ek maliyetler) ve bu nedenle ek personele ihtiyaç duyulur.

Uygulamanın gerekçesi

İzin koşulları, raporlama gereklilikleri ve kütle denklilikleri iyileştirme stratejilerinin geliştirilmesi için dayanak olarak kullanılabilir.

Literatür referansları ve örnek tesisler

009A,B,D

4.3.1.7 Proseslerden kaynaklanan egzoz gazı hacim akışlarının izlenmesi

Açıklama

Egzoz gazı hacim akışlarının kaynağında azaltılması, geri kazanım ve azaltma sistemlerinin arzu edilir bir şekilde yoğunlaştırılmış kullanımına yol açar. Proseslerden kaynaklanan egzoz gazı hacim akışlarının düzenli olarak izlenmesi, operatöre aşağıdakiler gibi değerli bilgiler sağlar:

- Pik akışların olduğu durumlar, optimizasyon için yüksek potansiyele sahip adaylar olabilir
- Sızıntılardan kaynaklanan hacim akışlarının belirlenmesi
- Üretim operasyonlarının ve partilerinin optimize edilmiş bir şekilde planlanmasına olanak tanıyan hacim akışı profilleri.

Gerekli akış ölçerler, bakım yapılmasına veya aşınma oranının en aza indirilmesine olanak tanıyan baypaslarla donatılabilir.

Elde edilen çevresel faydalar

- Bir tesisin optimizasyonu ve işletimi için önemli bilgiler sağlar
- Optimize edilmiş planlamayla geri kazanma ve azaltma sistemlerinin yoğunlaştırılmış kullanımına olanak tanır.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomik boyut

Uygulama için düşük maliyetler. Geri kazanım veya azaltma maliyetleri üzerinde olumlu etki.

Uygulamanın gerekçesi

Egzoz gazı hacim akışlarının azaltılması. Geri kazanım ve azaltma maliyetleri.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[54, Verfahrens u. Umwelttechnik Kirchner, 2004] *059B,I*

4.3.1.8 Atık gaz emisyonlarının izlenmesi

Açıklama

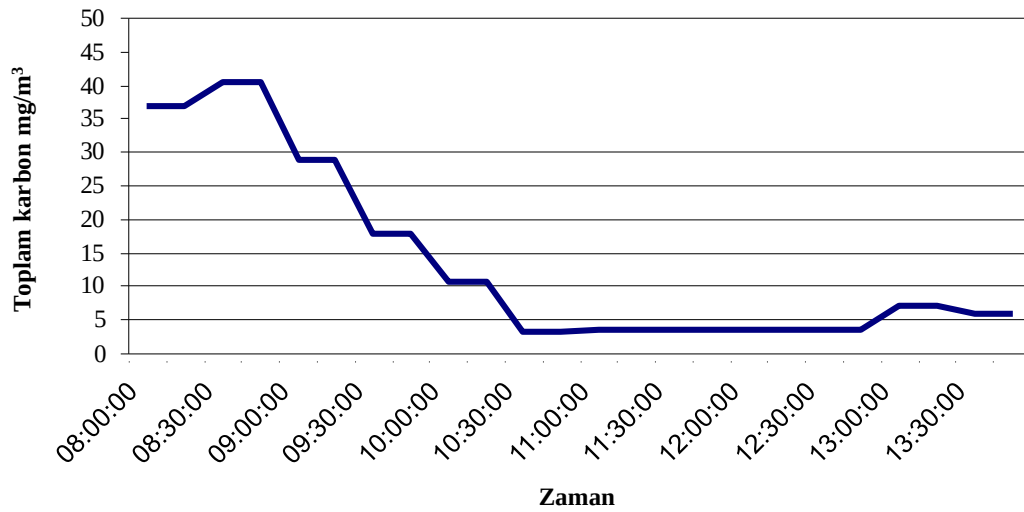
Bir OFC sahasındaki kesikli üretim, emisyon seviyelerinde önemli değişikliklere neden olabilir. Bu etki, aşağıdakiler gibi fiili duruma bağlıdır:

- Birçok prosten/işlemden kaynaklanan egzoz gazı bir ana geri kazanım/azaltma sistemine bağlıysa daha az değişiklik
- Tekli üretim hatları ayrı geri kazanım/azaltma sistemlerine bağlıysa daha çok değişiklik
- Baskın pik hacim akışları meydana gelirse ve gaz toplama sisteminde tamponlanmaya maruz bırakılmazsa veya bağlı geri kazanım/azaltma sistemleri tarafından kesilmezse daha fazla değişiklik.

Değişikliklerin beklenebileceği durumlarda, izleme bunu yansıtmalı ve dolayısıyla tek numune alma noktaları yerine emisyon profilleri sağlamalıdır.

Şekil 4.26'da, *056X* sahasından bir örnek gösterilmektedir. Bu örnekte, iki kesikli üretim hattı bir geri kazanım/azaltma sistemini paylaşmaktadır. Grafik, 30 dakikalık ortalama değerlere dayanmaktadır ve izleme raporunda “çizginin” yanı sıra maksimum, minimum ve ortalama değerler de gösterilmektedir. Ayrıca elde edilen profil, aynı zaman diliminde gerçekleştirilen ve emisyonlara neden olan işlemler/proseslerle karşılaştırılabilir.

Ekotoksikolojik potansiyeli olan maddelerin söz konusu olduğu durumlarda, bu tür maddelerin emisyonları da ayrı ayrı izlenir. Tablo 4.23'te bir örnek verilmiştir.



Şekil 4.26: Bir azaltma sistemini paylaşan iki üretim hattından toplam organik C profili

Madde	08:00 – 14:00 (saat)											
Toplam organik C	37,0	40,4	28,8	18,0	10,8	3,4	3,6	3,6	3,6	3,5	7,0	6,0
Propilen oksit	-	-	<1,1	-	<1,1	-	<1,1	-	<1,1	<1,1	<1,1	-
Epiklorohidrin	-	-	<1,1	-	<1,1	-	<1,1	-	<1,1	<1,1	<1,1	-
Benzil klorür	-	-	<1,1	-	<1,1	-	<1,1	-	<1,1	<1,1	<1,1	-
Formaldehit	-	<0,03	0,14	<0,03	0,07	0,07	0,18	-	-	-	-	-
HCl	<0,7	1,35	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7	-	-	-	-	-	-
NH ₃	-	-	-	-	-	-	0,64	0,61	0,25	0,14	0,10	0,07

Tablo 4.23: Ayrı maddeler için izleme profili (mg/m³, 30 dakikalık değerler)

Elde edilen çevresel faydalar

Derinlemesine bilgi sağlayan verilerin izlenmesine olanak tanır.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilirdir.

Egzoz azaltma sistemine beslenen çok sayıda farklı prosese sahip tesislerde, emisyon kontrolü için VOC emisyonlarını sürekli izleme sisteminin (örneğin bir alev iyonizasyon dedektörü (FID) kullanan) kurulması gerekli olabilir. “Otomatik ölçüm sistemlerinin sabit kaynaklı emisyon kalite güvencesi” ile ilgili bilgi için bkz. EN 14181 [99, D2 açıklamaları, 2005].

Ekonomik boyut

Daha uzun numune alma süreleri ve analiz/değerlendirme için ek maliyetler. Sürekli izleme durumunda daha yüksek maliyet.

Uygulamanın gerekçesi

Gerçek emisyon durumunu yansıtması gerekir.

Literatür referansları ve örnek tesisler

056X

4.3.2 Birim proseslerinden kaynaklanan atık akışları

4.3.2.1 N-asilasyondan kaynaklanan atık akışları

Açıklama

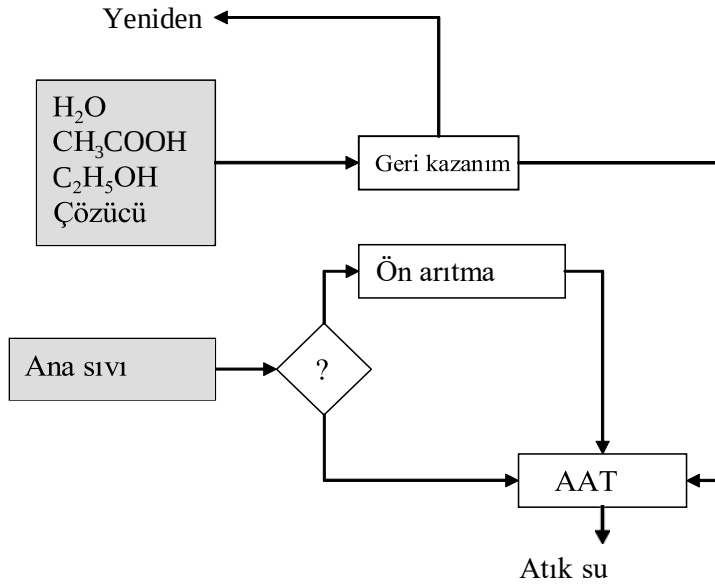
N-asilasyondan kaynaklanan atık akışları şunlardır:

- asetik asitler veya etanol gibi düşük moleküler bileşikler ve muhtemelen ksilen gibi çözücüler içeren egzoz gazları
- yüksek yüklerde düşük moleküler bileşikler içeren ana sıvılar ve ilgili prosese bağlı olarak kayıp ürün ve yan ürünler, alüminyum ve ayrıca asetik klorür kullanılıyorsa AOX yükleri.

VOC'ler/çözücüler, yoğunlaştırma yoluyla egzoz gazından geri kazanılabilir ve saflaştırıldıktan sonra gerektiğinde saha içinde veya ticari olarak yeniden kullanılabilir.

Proses sulu çözelti içinde gerçekleştirilirse, ana sıvılarda etanol veya asetik asit yükü yüksek olur. Bu, reaksiyondan sonra reaksiyon kütesinin bir organik çözücü ile özütlenmesi durumunda da geçerlidir. Düşük derecede bozunabilir ürün kayıpları veya yan ürünlerle kontamine değilse, bu atık su akışlarının biyolojik olarak kolayca bozunması beklenir ancak bunlar mevcut bir AAT'nin kapasitesini zorlayabilir.

Koşullar imkan veriyorsa ve benzer verimler elde edilebiliyorsa, asetik anhidrit ile asetilasyon kuru bir proseste de gerçekleştirilebilir (bkz. Bölüm 4.1.4.2).



Şekil 4.27: N-asilasyonlardan kaynaklanan atık akışları için geri kazanım/azaltma teknikleri

Atık akışı	Özellikler	
2-naftilamin-8-sülfonik asidin sulu çözeltide asetilasyonu [9, Christ, 1999]		
Ana sıvılar	Her 1000 kg ürün için: 1200 kg amonyum sülfat 1000 kg KOİ - AAT sonrası 2000 kg kanalizasyon çamuru	Biyolojik AAT

Tablo 4.24: N-asetilasyondan kaynaklanan atık akışlarının arıtımı için örnek

Elde edilen çevresel faydalar

Geri kazanım durumunda verim artışı ve daha düşük emisyon seviyeleri.

Çapraz ortam etkileri

Geri kazanım/azaltma tekniklerinin etkileri.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomik boyut

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın gerekçesi

Geri kazanım durumunda verim artışı ve daha düşük emisyon seviyeleri.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[9, Christ, 1999]

4.3.2.2 Alkil halojenürlerle yapılan alkilasyonlardan kaynaklanan atık akışları

Açıklama

Alkil halojenürler ile yapılan alkilasyondan beklenen atık akışları şunlardır:

- organik ham madde ve yan reaksiyonlardan kaynaklanan VOC'leri içeren egzoz gazları
- kayıp organik ham madde ve yan reaksiyonlardan kaynaklanan yüksek organik yükler içeren atık su akışları.

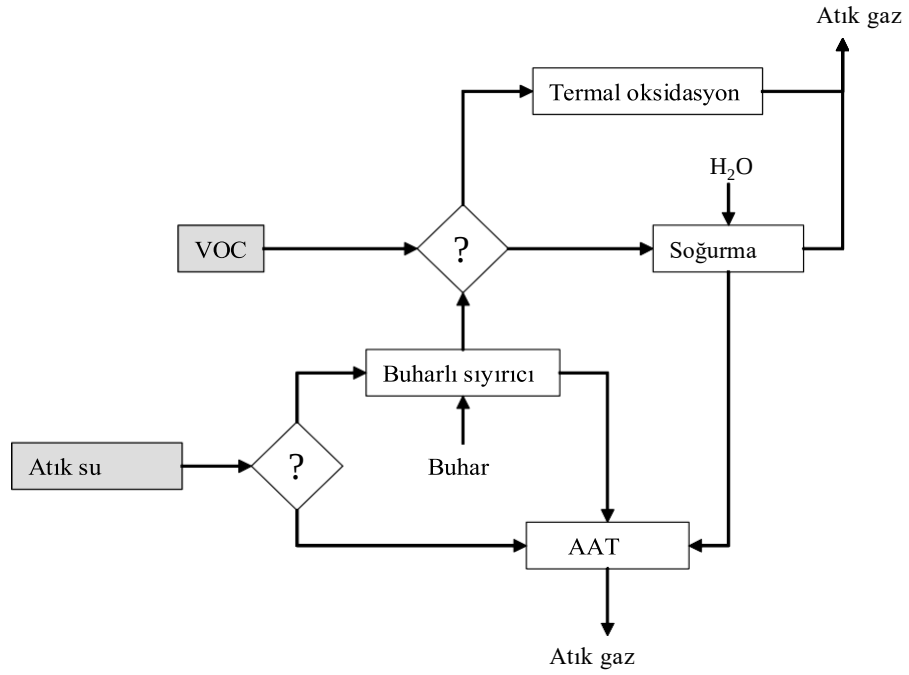
Düşük moleküler bileşiklerin oluşumu, hem gaz halindeki akışlarda hem de atık su akışlarında organik yüklere yol açar. Tablo 4.25'te, alkil halojenürler ile yapılan alkilasyonlardan kaynaklanan atık akışları için bazı örnekler verilmiştir ve Şekil 4.28, alkil halojenürler ile yapılan alkilasyonlardan kaynaklanan atık akışlarının artıtımı gösterilmektedir.

Egzoz gazları, termal oksidasyonla veya suda çözünürlüğünün yüksek olduğu durumlarda, sulu yıkayıcılarda absorpsiyonla arıtılır. Absorpsiyondan kaynaklanan organik yük ayrıca biyolojik bir AAT'de arıtılır.

Atık su akışlarında beklenen yüksek yükler genellikle biyolojik olarak kolayca bozunabilir ancak bir AAT'nin kapasitesini zorlayabilir. Alternatif olarak düşük moleküler bileşik yükleri, atık su akışında buharla sıyırma yapılarak atık gaz yoluna kaydırılabilir. Sonuç olarak, bir termal oksitleyiciyi ototermal olarak çalıştırmak mümkün olabilir.

Atık akışı	Özellikler	Geri kazanım/azaltma
Metil klorür ile metilasyon [15, Köppke, 2000]		
Atık su akışları	Hacim 20 – 30 m³/s KOİ <20000 mg/l. BOİ ₅ 14000 mg/l	Sıyırma/biyolojik AAT ve termal oksidasyon Ayrıca bkz. Bölüm 4.3.5.9.
Egzoz gazı	2000 m³/s örneğin dimetil eter, metil klorür	
Metil klorür ve bir faz transfer katalizörü ile teobromin üretimi [9, Christ, 1999]		
Saflaştırma 1'den gelen ana sıvı		Proses geri döndürülür
Saflaştırma 1'den gelen ana sıvı	Her bir ton ürün başına 60 kg KOİ	Biyolojik AAT
Kullanılan katalizör ve filtreleme kalıntısı	Her bir ton ürün başına 50 kg KOİ	Yakma
Susuz bir çözeltide alkilasyon yoluyla bir API üretimi [67, UBA, 2004]		
NaOH ile iki aşamalı özütlemekten kaynaklanan atık su akışı	KOİ 390 g/l, 150 t/yıl BOİ 270 g/l Bozunabilirlik %96	Biyolojik AAT
H ₂ SO ₄ /su ile iki aşamalı özütlemekten kaynaklanan atık su akışı	KOİ 33 g/l BOİ 12 g/l Bozunabilirlik %96 T _N 1.2 g/l	Biyolojik AAT

Tablo 4.25: Alkil halojenürler ile alkilasyondan kaynaklanan atık akımlarının arıtımı için örnekler



Şekil 4.28: Alkil halojenürlerle alkilasyondan kaynaklanan atık akışları için geri kazanım/azaltma teknikleri

Elde edilen çevresel faydalar

Daha düşük emisyon seviyeleri, geri kazanım durumunda verim artışı.

Çapraz ortam etkileri

Geri kazanım/azaltma tekniklerinin etkileri.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomik boyut

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın gerekçesi

Daha düşük emisyon seviyeleri, geri kazanım durumunda verim artışı.

Literatür referansları ve örnek tesisler

Bkz. Tablo 4.25

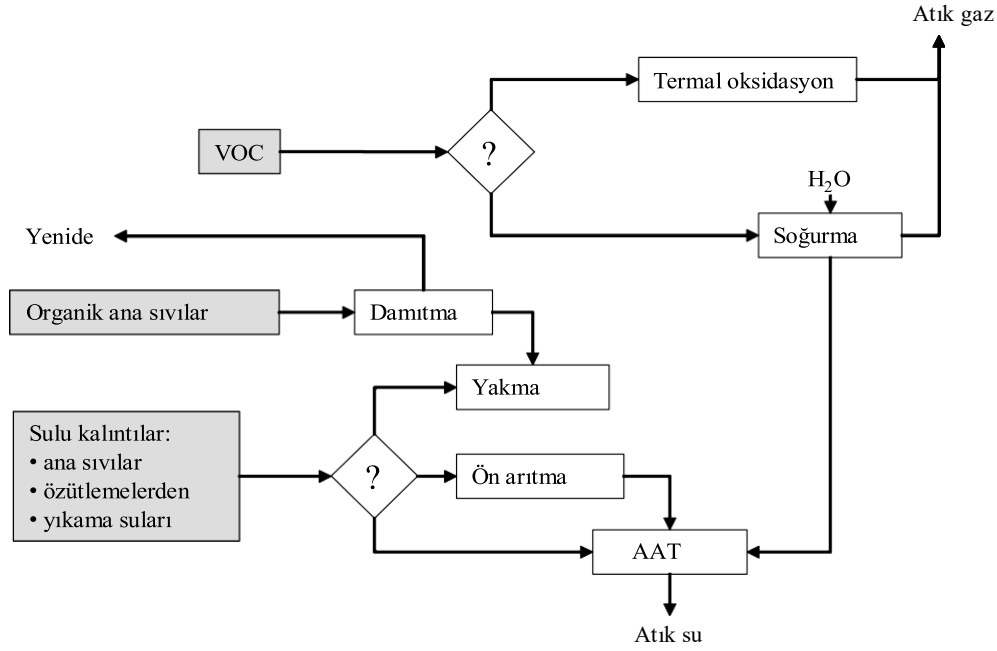
4.3.2.3 Yoğunlaştırma işlemlerinden kaynaklanan atık akışları

Açıklama

Yoğunlaştırmalardan kaynaklanan başlıca atık akışları şunlardır:

- Çözücülerin veya uçucu reaktanların kullanımından kaynaklanan VOC içeren egzoz gazları
- Sulu veya organik ana sıvılar
- Ürün yıkama ve özütleme işlemlerinden kaynaklanan ve organik yükler içeren atık su akışları.

Şekil 4.29’da, yoğunlaştırmalardan kaynaklanan atık akışları için arıtma teknikleri ve bu tür atık akışlarının arıtılmasına ilişkin bazı örnekler gösterilmektedir.



Şekil 4.29: Yoğunlaştırma işlemlerinden kaynaklanan atık akışları için geri kazanım/azaltma teknikleri

Atık akışı	Özellikler	Geri kazanım/azaltma
Bir bitki sağlığı ürünü için ara ürün üretimi [62, D1 açıklamaları, 2004]		
Filtreleme sonrası ana sıvı	Hacim 17700 m ³ /yıl TOC 2,8 g/l, 50 kg/gün, 49 t/yıl Bozunabilirlik %73 AOX 300 mg/l, 5,4 t/yıl	Biyolojik AAT
Bir API üretimi [62, D1 açıklamaları, 2004]		
Özütlemelerden ve ürün yıkamadan kaynaklanan sulu fazlar	Hacim 10 m ³ /yıl KOİ 80 g/l, 800 t/yıl BOİ 64 g/l Bozunabilirlik %47 T _N 43 g/l	Bertaraf (yakma)

Tablo 4.26: Yoğunlaştırmalardan kaynaklanan atık akışlarının arıtılmasına ilişkin örnekler

Egzoz gazları, termal oksidasyonla veya suda çözünürlüğünün yüksek olduğu durumlarda, sulu yıkayıcılarda absorpsiyonla arıtılır. Absorpsiyondan kaynaklanan organik yük ayrıca biyolojik bir AAT'de arıtılır.

Atık su akışları, esas olarak organik içeriğin yüküne ve biyolojik olarak yok edilebilirliğine bağlı olarak ön arıtma, bertaraf (yakma) veya biyolojik AAT'de doğrudan arıtma bakımından değerlendirilir.

Organik kalıntılar, damıtma ve saha içinde veya saha dışında yeniden kullanım bakımından değerlendirilir. Damıtmadan kalan artıklar bertaraf edilir (yakma).

Elde edilen çevresel faydalar

Daha düşük emisyon seviyeleri, geri kazanım durumunda verim artışı.

Çapraz ortam etkileri

Geri kazanım/azaltma tekniklerinin etkileri.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomik boyut

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın gerekçesi

Daha düşük emisyon seviyeleri, geri kazanım durumunda verim artışı.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[6, Ullmann, 2001, Winnacker, 1982 #16]

4.3.2.4 Diazotizasyon ve azo bağlamadan kaynaklanan atık akışları

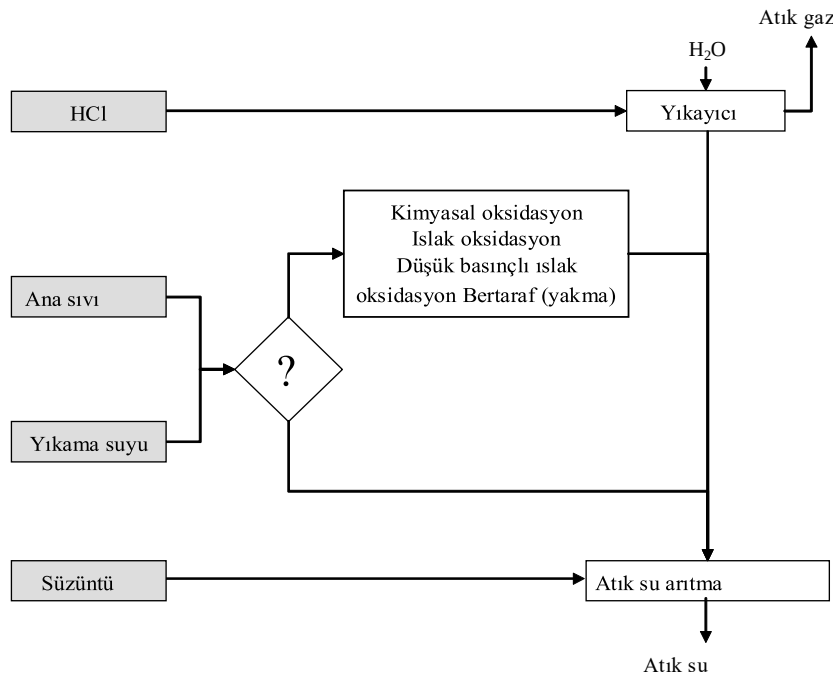
Açıklama

Diazotizasyon ve azo bağlamadan kaynaklanan başlıca atık akışları şunlardır:

- Diazotizasyon aşamasından kaynaklanan ve HCl içeren egzoz gazı
- genellikle yüksek oranda refrakter KOİ ve muhtemelen AOX (halojenli başlangıç malzemeleri kullanılıyorsa), tuzla çöktirmeden kaynaklanan yüksek tuz yükleri ve muhtemelen metal kompleks boyaların oluşumundan kaynaklanan ağır metaller içeren ana sıvı
- Düşük oranda refrakter KOİ ve muhtemelen AOX (halojenli başlangıç malzemeleri kullanılıyorsa) ve muhtemelen metal kompleks boyaların oluşumundan kaynaklanan ağır metaller içeren yıkama suyu
- Düşük KOİ yükü, muhtemelen düşük AOX yükü (halojenli başlangıç malzemeleri kullanılıyorsa) ve daha düşük tuz yükü içeren basınçlı geçirgenlikten kaynaklanan süzöntü.

Şekil 4.30'da, diazotasyon ve azo bağlamadan kaynaklanan atık akışları için arıtma teknikleri gösterilmektedir. Tablo 4.27'de diazotizasyon ve azo bağlamadan kaynaklanan atık akışları için örnek veriler yer almaktadır. Tablo 4.28'de, ağır metallerin yer aldığı azo boyası imalatından örnekler verilmiştir. Tablo 4.29'da, ana sıvıların arıtımı için ayrıntılı örnekler gösterilmektedir.

Zahn-Wellens testinden elde edilen sonuçların ve yüklerin mevcut olduğu durumlarda, deşarj edilen atık sudaki KOİ konsantrasyonları üzerindeki etkiyi göstermek için biyolojik olarak yok edilebilirlik testinin sonucuna ve 2000 m³ çıkış suyu elde edecek şekilde yapılan seyreltmeye göre bir refrakter KOİ hesaplanmıştır.



Şekil 4.30: Diazotasyon ve azo bağlamadan kaynaklanan atık akışları için uygulanan azaltma teknikleri

Egzoz gazları sulu yıkayıcılar tarafından soğrulur.

Ana sıvılar ve ayrıca suda çözünür azo boyalarının imalatından kaynaklanan yıkama suları genellikle yüksek KOİ yükleri içerir ve biyolojik olarak yok edilebilirlikleri çoğu zaman düşüktür. Bu, özellikle reaksiyona girmemiş başlangıç materyalinin kalması durumunda geçerlidir. Bu nedenle, reaksiyon karışımında hala diazo veya bağlama bileşenlerinin mevcut olup olmadığını kontrol etmek çok önemlidir.

Halojenli başlangıç malzemelerinin kullanıldığı durumlarda yüksek bir AOX yükü beklenebilir. Ana sızılar ve biyolojik olarak yok edilebilirliği düşük olan yıkama suları, toplam çıkış suyunun biyolojik arıtımı öncesinde kaynak yönünde ön arıtmaya tabi tutulur. Tercih edilen yöntemler arasında kimyasal oksidasyon, ıslak oksidasyon, düşük basınçlı ıslak oksidasyon veya bertaraf (yakma) yer alır. Basınçlı geçirgenlikten kaynaklanan süzüntüler genellikle daha düşük yüklere sahiptir ve toplam çıkış suyu ile birlikte arıtılır.

Elde edilen çevresel faydalar

Geri kazanım durumunda verim artışı ve daha düşük emisyon seviyeleri.

Çapraz ortam etkileri

Geri kazanım/azaltma tekniklerinin etkileri.

Atık akışı	Özellikler			Referans
Suda çözünür azo boyalarının imalatı				
Ana sıvı, yıkama suyu	1 ton boya imalatı			[9, Christ, 1999]
	Atık su akışı:	7 ton		
	Tuz yükü:	1,5 ton		
	KOİ yükü:	50 kg		
Ana sızılar				
	TOC	BOİ/ TOC	13 gün sonra ÇOK giderimi (Zahn Wellens testi)	[17, Schönberger, 1991]
	mg/l			
Diazo boyası		0,2	%16	
Dispers azo boyası		0,4	%35	
Dispers azo boyası	1170	0,9	%41	
Dispers azo boyası	1330	0,5	%48	
Dispers azo boyası	1970	0,8	%49	
Dispers azo boyası	953	0,4	%51	
Dispers azo boyası	1170	0,6	%54	
Nitratlı monoazo boyası	10200	0,3	%72	
Nitratlı monoazo boyası	8490	0,2	%72	
Nitratlı monoazo boyası		1,5	%75	
Nitratlı monoazo boyası	1140	1,2	%75	
Nitratlı monoazo boyası	1560	1,7	%76	
Yün için azo boyası		0,5	%95	
* Çözünmüş organik karbon				

Tablo 4.27: Diazotizasyon ve azo bağlama işlemlerinden kaynaklanan atık akışları için örnek veriler

			2000 m ³ 'e seyreltilmiş (ⁱ bkz. not)
Cr asetat içeren 1:2 koordineli bir Cr azo boyası karışımının oluşturulması *015D,I,O,B*			
Ana sıvı 15 m ³ /parti	TOC	47000 mg/l	
	KOI	76000 mg/l	
	BOI/TOC	0,12	
	Bozunabilirlik (Zahn-Wellens)	%100	
	NH ₄ -N	56000 mg/l	
	Krom	32 mg/l	0,24 mg/l
Yıkama suyu 12 m ³ /parti	TOC	40000 mg/l	
	KOI	9000 mg/l	
	Bozunabilirlik (Zahn-Wellens)	%100	
	NH ₄ -N	4000 mg/l	
	Krom	3 mg/l	0,018 mg/l
1:2 koordineli bir Cr azo boyasının oluşturulması *015D,I,O,B*			
Ana sıvı 20 m ³ /parti	TOC	5000 mg/l	
	AOX	410 mg/l	
	Bozunabilirlik (Zahn-Wellens)	%90	
	Krom	47 mg/l	0,47 mg/l
Cr asetat içeren bir Cr azo boyasının oluşturulması *015D,I,O,B*			
Ana sıvı 20 m ³ /parti	TOC	40000 mg/l	
	Bozunabilirlik	%100	
	Krom	130 mg/l	1,30 mg/l
	NH ₄ -N	50000 mg/l	
Yıkama suyu 60 m ³ /parti	TOC	2000 mg/l	
	Bozunabilirlik	%95	
	Krom	8 mg/l	0,24 mg/l
	NH ₄ -N	1400 mg/l	
Tek kap sentezinde bir Cr azo boyasının oluşturulması *015D,I,O,B*			
Ana sıvı	Krom	165 mg/l	
Yıkama suyu 1	Krom	200 mg/l	
Yıkama suyu 2	Krom	50 mg/l	
ⁱ Ön arıtma olmadan toplam 2000 m ³ çıkış suyu elde edecek şekilde seyreltmeden sonra hesaplanan konsantrasyon			

Tablo 4.28: Ağır metaller içeren azo boya üretiminden kaynaklanan atık akışları için örnekler

[51, UBA, 2004]				
			Varış yeri	Bozunma ve 2000 m ³ 'e seyreltme sonrası KOİ (* bkz. not)
Örnek 1	Ana sıvı		Biyolojik arıtma	35 mg/l
	Parti başına miktar	10 m ³		
	KOİ	70 g/l		
	BOİ/TOC	0,01		
	Bozunabilirlik	%90		
	SO ₄	5 g/l		
	Yıkama suyu		Biyolojik arıtma	45 mg/l
	Parti başına miktar	15 m ³		
	KOİ	30 g/l		
	BOİ/TOC	0,02		
	Bozunabilirlik	%80		
Örnek 2	Ana sıvı		Yüksek basınçlı ıslak oksidasyonla arıtma	63 mg/l
	Parti başına miktar	18 m ³		
	KOİ	20 g/l		
	Bozunabilirlik	%65		
	Yıkama suyu		Biyolojik arıtma	21 mg/l
	Parti başına miktar	16 m ³		
	KOİ	13 g/l		
Örnek 3	Ana sıvı		Yüksek basınçlı ıslak oksidasyon veya yakma yoluyla ön arıtma	163 mg/l
	Parti başına miktar	10 m ³		
	KOİ	50 g/l		
	Bozunabilirlik	%35		
Örnek 4	Ana sıvı		Biyolojik arıtma	106 mg/l
	Parti başına miktar	9,5 m ³		
	KOİ	32 g/l		
	Bozunabilirlik	%30		
Örnek 5	Ana sıvı		Biyolojik arıtma	6 mg/l
	Parti başına miktar	16 m ³		
	KOİ	16 g/l		
	Bozunabilirlik	%95		
	SO ₄	2000 kg		
Örnek 6	Ana sıvı		Yüksek basınçlı ıslak oksidasyonla arıtma	92,5 mg/l
	Parti başına miktar	19 m ³		
	KOİ	370 kg		
	BOİ ₅	60 kg		
	Bozunabilirlik	%50		
	Yıkama suyu		Biyolojik arıtma	30 mg/l
	KOİ	110 kg		
	BOİ ₅	20 kg		
	Bozunabilirlik	%45		

* 2000 m³'e seyreltme ve biyolojik yok edilebilirlik testi sonucuna göre refrakter KOİ

Tablo 4.29: Diazotizasyon/azo bağlama işleminden kaynaklanan ana sıvılar ve yıkama suları için örnekler

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabiliridir.

Aktif karbon adsorpsiyonu, biyolojik atık su arıtımından önceki ön arıtma için başka bir alternatiftir [99, D2 açıklamaları, 2005].

Ekonomik boyut

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın gerekçesi

Geri kazanım durumunda verim artışı ve daha düşük emisyon seviyeleri.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[9, Christ, 1999, 17, Schönberger, 1991, 51, UBA, 2004],

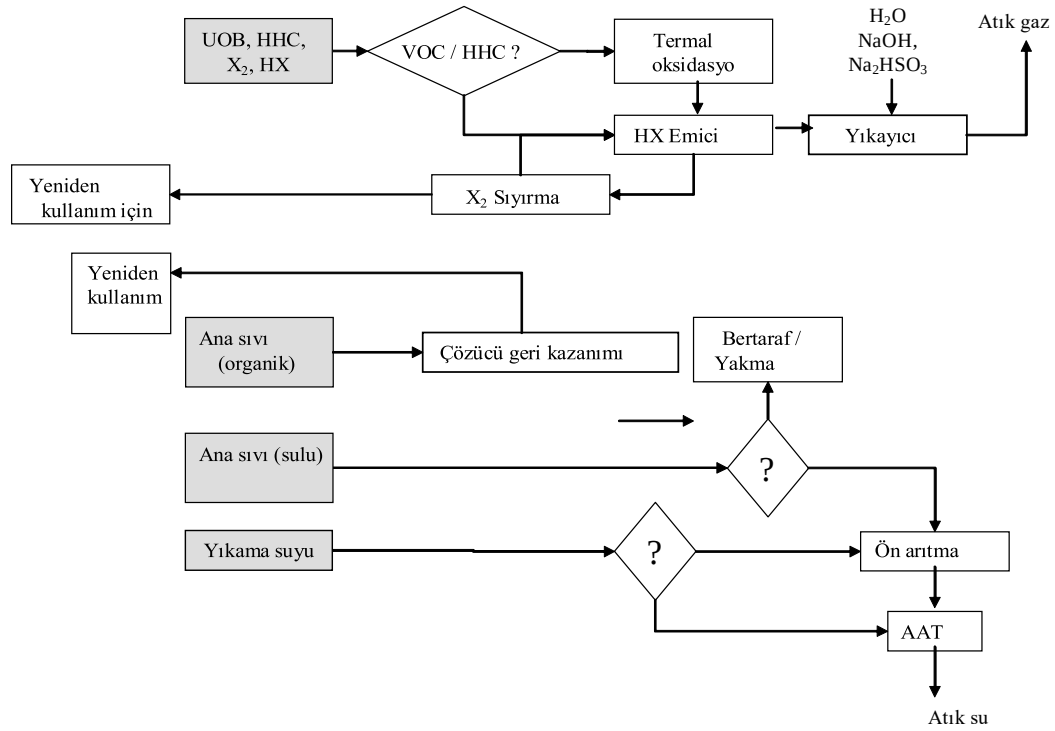
4.3.2.5 Halojenasyondan kaynaklanan atık akışları

Açıklama

Halojenasyondan kaynaklanan başlıca atık akışları şunlardır:

- Halojenler, ilgili hidrohalojenik asit ve VOC/halojenli hidrokarbonlar (HHC) içeren egzoz gazı. Yükler, reaktanlara ve reaksiyon koşullarına bağlıdır
- Yan ürünler ve kayıp üründen kaynaklanan yüksek KOİ/AOX yükü içeren sulu ana sıvı
- Yan ürünler ve kayıp ürün nedeniyle daha düşük KOİ/AOX yükü içeren yıkama suları
- Çözücü, yan ürünler ve kayıp ürün içeren organik ana sıvı
- Halojenli bileşiklerin bir karışımını içeren istenmeyen yan ürünler ve damıtma kalıntıları.

Şekil 4.31’de, halojenasyondan kaynaklanan atık akışlarının arıtımı gösterilmektedir.



Şekil 4.31: Halojenasyonlardan kaynaklanan atık akışları için geri kazanım/azaltma teknikleri

Tablo 4.30’da, halojenasyonlardan kaynaklanan atık akışlarına ilişkin bazı örnekler verilmiştir. **Egzoz gazları** HX, X₂, N₂ ve VOC/HHC içerir. Halojenin büyük bir kısmı (klor durumunda %80), kolayca halojenlenebilir bir bileşik, tercihen halojenasyon prosesinde kullanılan bir ham madde ve bir katalizör içeren bir yıkama kulesinde (örneğin bir kabarcık kolonu) uzaklaştırılabilir (ayrıca bkz. Bölüm 4.3.5.5). Atık gaz daha sonra HHC’leri uzaklaştırmak için yaklaşık 1100 °C sıcaklıklarda ve 1-2 saniyelik bekleme süreleriyle yakılır. Atık gaz HHC içermiyorsa, NO_x oluşumunu azaltmak için oksitleyiciler daha düşük sıcaklıklarda çalıştırılır (0,75 saniyelik bir bekleme süresi ile yaklaşık 800 °C’de). Hidrojen halojenür daha sonra bir yıkayıcı içinde su tarafından soğrulur. Sıyırma işleminden sonra, AOX içermeyen pazarlanabilir kalitede bir hidrohalojenik asit elde edilebilir (ayrıca bkz. Bölüm 4.3.5.2). Daha sonra, kalan halojeni uzaklaştırmak için gaz akışı başka bir yıkayıcıda artırılır. Alternatif olarak, reaksiyon gazının organik bileşenleri, başka bir yıkama kulesinde yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü ile yıkanır. Egzoz gazı gerekli organik bileşik kısımlarını içermiyorsa, arıtma, yıkama aşamaları ile sınırlandırılır.

Atık akışı	Özellikler	Geri kazanım/azaltma
Yan zincir klorinasyonu [15, Köppke, 2000]		
HCl, Cl ₂ , Klorotoluen (ve N ₂)	Akış hızı: 500 m ³ /s HCl 720 kg/s Cl ₂ 31 kg/s Klorotoluen 14 kg/s N ₂ 45 kg/s	Termal oksidasyon HCl geri kazanımı Cl ₂ imhası
Damıtma kalıntısı ve istenmeyen yan ürünler (100 t p-klorobenzilklorür, 454,7 t p-klorobenzaldehit ve 141 t p-klorobenzoil klörür üretiminden)	40,9 ton, p-klorobenzalklorür ve p-klorobenzotriklorür içeren, polimerler ısı değeri: 25000 kJ/kg	Yakma
CH₃Br ile birlikte ortak üretim içeren bir karbonik asidin brominasyonu *007I*		
HBr, Br ₂ , N ₂ , CH ₃ OH, CH ₃ Br HBr emiciye parti başına deşarj	Akış hızı (maks.) 250 m ³ /s HBr 11350 kg Br ₂ 750 kg N ₂ 1000 kg CH ₃ OH 350 kg CH ₃ Br 100 kg	HBr yıkayıcıların geri kazanımı (ayrıca bkz. Bölüm 4.3.5.4)
Bromamin asit imalatı [16, Winnacker ve Kuechler, 1982]		
Ana sıvı	Parti başına, 180 kg 1-aminoantrakinon-2-sülfonik asit ile başlangıç 26 kg başlangıç malzemesi kaybı	
Klorinasyon (ve kısmi oksidasyon) yoluyla bir ara ürünün imalatı [67, UBA, 2004]		
Kristalizasyon/filtrelemeden gelen ana sıvı		Bertaraf/yakma
Gaz yıkama ve ürün yıkamadan kaynaklanan atık su	Hacim 400 m ³ /yıl TOC 105 g/l (40 kg/gün, 41 t/yıl) AOX 16 g/l (6 kg/gün) Bozunabilirlik %94	Biyolojik AAT
4-kloro-3-metilfenolün klorinasyon ile imalatı [26, GDCh, 2003]		
Egzoz gazları		Termal oksidasyon/yıkayıcılar
Trikloroasetik asit/Na trikloroasetat imalatı [26, GDCh, 2003]		
Egzoz gazları		Termal oksidasyon/yıkayıcılar
p-diklorobenzen imalatı [26, GDCh, 2003]		
Egzoz gazları		Termal oksidasyon/yıkayıcılar
Yan zincir klorinasyonu ile benzil klörür imalatı [26, GDCh, 2003]		
Egzoz gazları		Termal oksidasyon/yıkayıcılar
Yıkamadan kaynaklanan atık su		Biyolojik AAT

Tablo 4.30: Halojenasyondan kaynaklanan atık akışlarının artırılması için örnekler

Damıtma kalıntıları, istenmeyen yan ürünler. %1'den fazla organik bağlı klor içeren aromatikler, poliklorodibenzodioxin/-furan emisyonlarını azaltmak için yeterli reaksiyon sıcaklıkları ve bekleme süreleri sağlayan fırınlarda yakılır. Fazla oksijende, halojenli bileşikler hidrojen halojenür, karbon dioksit ve suya dönüştürülür. Hidrojen halojenür, sulu yıkayıcılar ile baca gazından uzaklaştırılır. Daha fazla bilgi için bkz. Atık Yakma hakkında MET-Ref [103, Avrupa Komisyonu, 2005].

Sulu ana sıvılar, refrakter veya toksik özelliklere sahip yüksek miktarda KOİ/AOX içerir ve toplam çıkış suyunun arıtılmasından önce özel ön arıtma yapılır. Alternatif olarak, bu tür atık su akıntıları bertaraf (yakma) için değerlendirilir.

Yıkama suları da refrakter yüklere veya toksik özelliklerine bağlı olarak ön arıtma için değerlendirilmelidir veya biyolojik AAT'de arıtılırlar.

Elde edilen çevresel faydalar

Daha düşük emisyon seviyeleri, geri kazanım durumunda verim artışı.

Çapraz ortam etkileri

Geri kazanım/azaltma tekniklerinin etkileri.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi ve uygulamanın gerekçesi

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Literatür referansları ve örnek tesisler

Bkz. Tablo 4.30

4.3.2.6 Nitrasyonlardan kaynaklanan atık akışları

Açıklama

Nitrasyon proseslerinden kaynaklanan başlıca atık akışları şunlardır:

- Oksidatif yan reaksiyonlardan gelen SO_x ve NO_x ile VOC içeren egzoz gazı. Yükler, sıcaklığa ve karıştırılan asidin kuvvetine bağlıdır.
- Faz ayırımı veya filtrelemeden gelen ve önemli organik yan ürün (ve kayıp ürün) yükleri ve seyreltik karıştırılmış asit içeren ana sıvı
- Ürün yıkamadan kaynaklanan ve istenmeyen izomerler ve aromatik nitrasyon durumunda başta fenollü bileşikler olmak üzere organik yan ürünler içerebilen yıkama suyu
- Ürünün organik çözücüyle yeniden kristalleştirilmesinden kaynaklanan ve VOC içeren egzoz gazı
- Damıtma kalıntıları ve olası istenmeyen izomerler
- Kristalizasyondan gelen ve daha düşük konsantrasyonlarda organik yan ürünler ve istenmeyen izomerler içeren bir sulu veya organik fazda ikinci süzöntü.

Tablo 4.31’de, nitrasyondan kaynaklanan atık akışları için bazı örnek veriler yer almaktadır ve Şekil 4.32’de, uygulanan azaltma teknikleri gösterilmektedir.

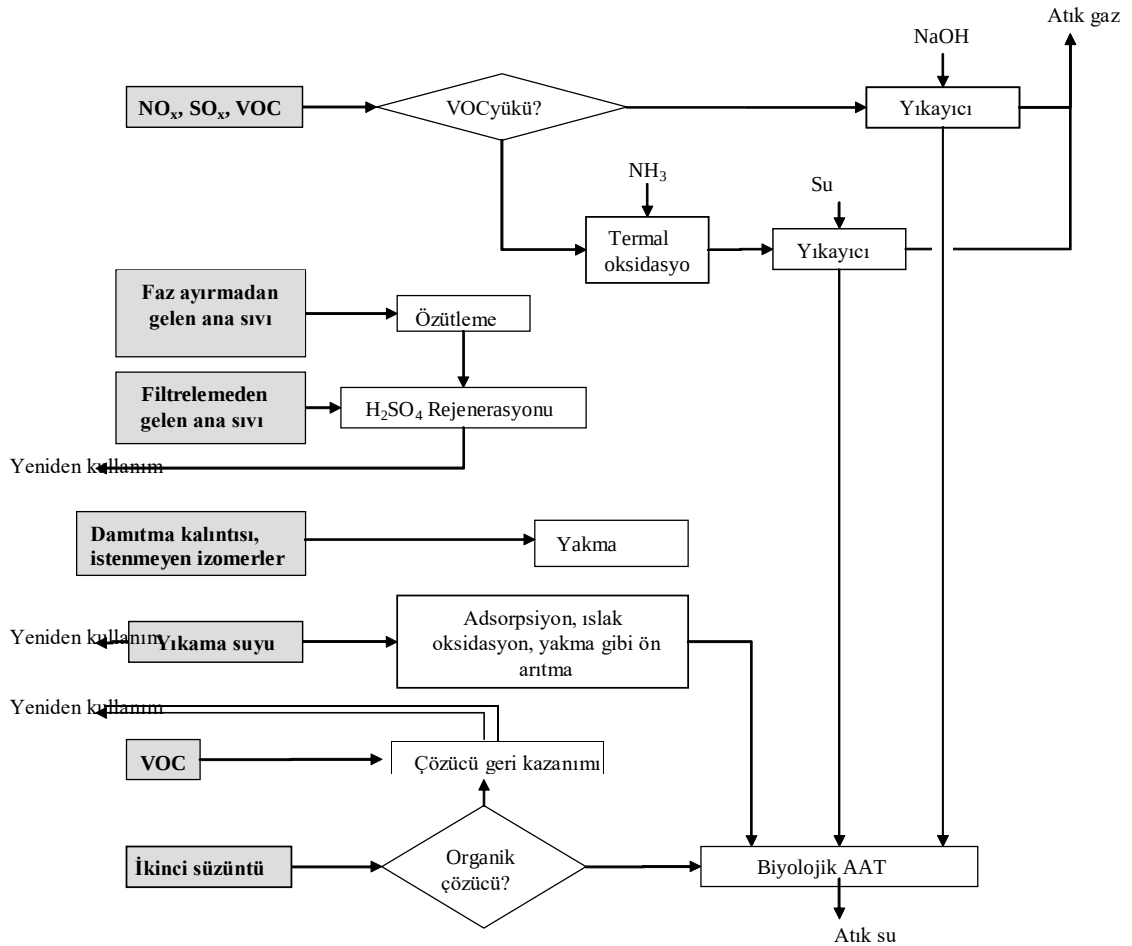
Atık akışının kaynağı	Özellikler	Variş yeri
Toluen mononitrasyonu *087I*	Kullanılmış asit	Rejenerasyon
	Alkali yıkama suyu, pH 10 2 m ³ /saate kadar, KOİ 20000 mg/l nitro tolueen izomerleri 4750 mg/l nitro kresoller 11200 mg/l bozunamaz T _N : 5400 mg/l	Hava ile ıslak oksidasyon
TNT imalatı *062E*	Kullanılmış asit	Rejenerasyon
	Stellitlemeden kaynaklanan “paslı demir suyu” (ayrıca bkz. Bölüm 4.2.22) simetrik olmayan nitrotoluenler (TNT’lerin %6 – 7’si) bozunamaz	Yakma
Nitroglikol üretimi *45E*	NO _x , SO _x	Yıkama
[15, Köppke, 2000]	NO _x , SO _x , VOC	
	Yükler, sıcaklığa ve karıştırılan asidin kuvvetine bağlıdır. NO _x 400 g/m ³ ’e kadar	
Bir API için bir ara ürün imalatı (346 kg ürün) *025A,I*	Ana sıvı: 2810 litre 1. yıkama suyu: 4500 litre 2. yıkama suyu/metanol: 2300 litre	Yakma
Nitroselüloz imalatı *044E*	NO _x 10,2 g/m ³	Nitrik asidin yıkama ile geri kazanılması, geri dönüştürülmesi veya gübre endüstrisine pazarlanması
H asidi imalatı (sülfonasyon, nitrasyon, alkalın füzyon sırasıyla) [9, Christ, 1999]	Egzoz gazları	Termal oksidasyon
	Ana sıvı	Yüksek basınçlı ıslak

Bölüm 4

Atık akışının kaynağı	Özellikler	Varış yeri
		oksidasyon

Tablo 4.31: Nitrasyondan kaynaklanan atık akışları için örnek veriler

Ana sıvılar seyreltilmiş sülfürik asitlerdir ve rejenere edilebilirler (örneğin, nitroselülozun nitrasyonundan sonra asit yıkamada kullanılan asit, %40 H_2SO_4 , %25 nitrik asit ve %35 H_2O içerir). Nitro-aromatiklerin çoğu düşük çözünürlüğe sahipken, bir veya daha fazla sülfonik asit grubuna sahip türev ürünler suda orta derecede çözünür ve nitrofenoller seyreltilmiş NaOH ile yıkanabilir. Nitro-aromatiklerin veya nitrofenollerin olası toksisitesi ve/veya düşük biyolojik bozunabilirliği nedeniyle, yıkama suyu için aktif karbon veya iyon değiştirici reçineler üzerinde adsorpsiyon gibi özel bir ön arıtma gereklidir. Alternatif olarak, oksidatif ön arıtma uygulanır. Yeniden kristalleştirmeden gelen yıkama suları ve süzöntüler bazen proseste tatlı su yerine yeniden kullanılabilir.



Şekil 4.32: Nitrasyondan kaynaklanan atık akışları için uygulanan azaltma teknikleri

Elde edilen çevresel faydalar

Daha düşük emisyon seviyeleri, geri kazanım durumunda verim artışı.

Çapraz ortam etkileri

Geri kazanım/azaltma tekniklerinin etkileri.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilirlik.

Ekonomik boyut

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın gerekçesi

Geri kazanım durumunda verim artışı ve daha düşük emisyon seviyeleri.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[9, Christ, 1999, 15, Köppke, 2000], *025A,I*, *087I*

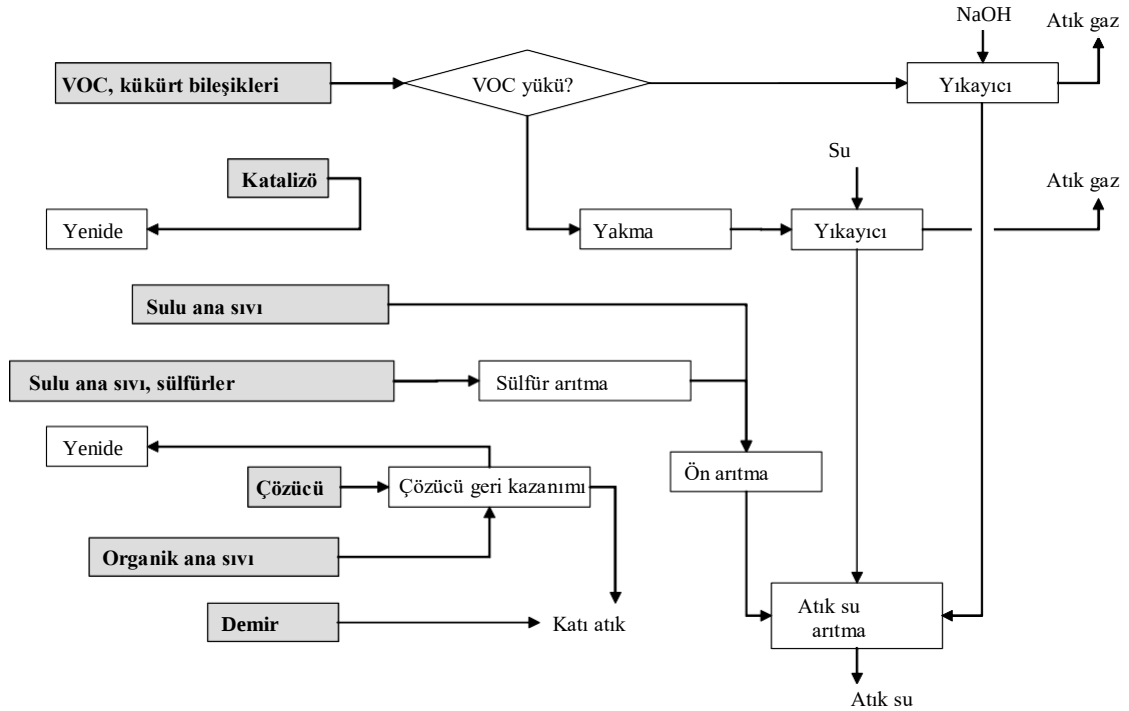
4.3.2.7 Aromatik nitro bileşiklerinin indirgenmesinden kaynaklanan atık akışları

Açıklama

Nitrasyon proseslerinden kaynaklanan başlıca atık akışları şunlardır:

- VOC'ler ve muhtemelen eser miktarda kükürt bileşikleri içeren ve indirgeme aşamasından çıkan egzoz gazı
- Demir oksitler ve organik bileşikler içeren ve demir indirgemesinde kaynaklanan katı artıklar
- Katalizörler
- Girdi malzemelerinin çözünürlüğüne ve halojenasyon derecesine bağlı olarak yüksek KOİ ve/veya AOX ve muhtemelen kükürt bileşikleri ve muhtemelen artık katalizörler (örneğin nikel) içeren ve buharla damıtma, özütleme, faz ayrımı veya tuzla çökeltme ve filtrelemeden kaynaklanan sulu ana sıvılar
- Organik ana sıvılar.

Tablo 4.32’de, aromatik nitro bileşiklerinin indirgenmesinden kaynaklanan atık akışlarının özellikleri ve arıtılması için bazı örnekler verilmiştir ve Şekil 4.33’te arıtma teknikleri gösterilmektedir.



Şekil 4.33: Nitroaromatiklerin indirgenmesinden kaynaklanan atık akışlarının arıtılması

Egzoz gazları, VOC yüküne bağlı olarak, baca gazının yıkanmasıyla birlikte yakılarak veya yalnızca yıkanarak arıtılır.

Demirin indirgenmesi, bertaraf edilmesi gereken organik bileşiklerle kontamine olmuş büyük miktarlarda artık demir okside yol açar. Ek bertaraf etme maliyetlerine rağmen, katalitik proses ekipmanları için yüksek yatırım maliyetleri nedeniyle, düşük miktardaki ürünler (yılda <100 ton) için demir indirgemesi hala kullanılmaktadır.

Atık akışı	Özellikler	Arıtma
p-nitro-toluenin H₂ ile katalitik indirgenmesi [16, Winnacker ve Kuechler, 1982]		
(1000 kg toluidin imalatı)		
Katı kalıntılar	2 kg	
Atık su akışları	bazla doymuş 0,4 m ³	
Bir ara ürünün katalitik indirgenmesi *018A,I*		
Ana sıvı	1,84 kg nikel/parti, filtrelemeden sonra	Çökeltme/filtreleme, biyolojik AAT
p-nitro-toluenin demir ile katalitik indirgenmesi [16, Winnacker ve Kuechler, 1982]		
(1000 kg toluidin imalatı)		
Katı kalıntılar	2200 kg (2170 kg demir oksit, 30 kg organik)	
Atık su akışları	bazla doymuş 20 m ³	
Katalitik indirgeme ile 4-aminodifenilamin imalatı [26, GDCh, 2003]		
Atık su akışları		Biyolojik AAT
Egzoz gazı		Termal oksidasyon
Katalitik indirgeme ile 2,4-dikloroanilin imalatı [26, GDCh, 2003]		
Atık su akışları		Aktif karbon Emilimi, sıyırma, biyolojik AAT
Egzoz gazı		Termal oksidasyon/yıkayıcı
Katalitik indirgeme ile 2,5-dikloroanilin imalatı [26, GDCh, 2003]		
Atık su akışları		Aktif karbon Emilimi, sıyırma, biyolojik AAT
Egzoz gazı		Termal oksidasyon/yıkayıcı
Katalitik indirgeme ile 3,4-dikloroanilin imalatı [26, GDCh, 2003]		
Atık su akışları		Aktif karbon Emilimi, sıyırma, biyolojik AAT
Egzoz gazı		Termal oksidasyon/yıkayıcı
Katalitik indirgeme ile p-kloroanilin imalatı [26, GDCh, 2003]		
Atık gaz		Termal oksidasyon/yıkayıcı
Katalitik indirgeme ile 2,4,5-trikloroanilin imalatı [26, GDCh, 2003]		
Atık su akışları		Aktif karbon Emilimi, sıyırma, biyolojik AAT
Egzoz gazı		Yıkayıcı (kapalı sistem)

Tablo 4.32: Nitro-aromatiklerin indirgenmesinden kaynaklanan atık akışlarının arıtılması

Katalizör geri kazanılır ve yeniden kullanılır.

Üretilen aromatik aminin çözünürlüğüne bağlı olarak, sulu ana sıvılar yüksek KOİ ve eğer başlangıç bileşiği halojenli ise ayrıca yüksek AOX yükleri içerir. Özellikle ek hidrofilik ikamelerin (örneğin -Cl, -NO₂, -SO₃H) varlığında yüksek çözünürlük beklenir. Biyolojik bozunabilirlik ayrıca ilgili başlangıç materyaline/ürüne bağlıdır. Düşük biyolojik bozunabilirlik veya toksik özelliklerin olduğu durumlarda, toplam çıkış suyunun biyolojik arıtımının kaynak yönünde özel bir ön arıtma gerçekleştirilir. Alkali sülfür indirgemelerinden elde edilen ana sıvılar, kükürt bileşiklerini uzaklaştırmak için genellikle metal sülfürler olarak çökeltmeyi içeren özel bir ön arıtma gerektirir.

Elde edilen çevresel faydalar

Geri kazanım durumunda verim artışı ve daha düşük emisyon seviyeleri.

Çapraz ortam etkileri

Geri kazanım/azaltma tekniklerinin etkileri.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilirdir.

Ekonomik boyut

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın gerekçesi

Geri kazanım durumunda verim artışı ve daha düşük emisyon seviyeleri.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[16, Winnacker ve Kuechler, 1982, 26, GDCh, 2003].

4.3.2.8 Sülfonasyondan kaynaklanan atık akışları

Açıklama

Sülfonasyon proseslerinden kaynaklanan başlıca atık akışları şunlardır:

- Oksidasyon reaksiyonlarından SO_2 , oleum kullanımından SO_3 , SOCl_2 kullanımından HCl ve VOC'ler içeren egzoz gazı. Yükler, reaktanlara (aromatik, H_2SO_4 , oleum) ve sıcaklığa bağlıdır.
- Kireçlenme/tebeşirlenmeden kaynaklanan kontamine olmuş alçıtaşı ve CaCO_3 veya nötralizasyondan kaynaklanan Na_2SO_4
- Yüksek miktarda organik yan ürün (ve kayıp ürün), dönüştürülmemiş sülfürik asit ve muhtemelen tuz (tuzla çökeltme veya nötralizasyondan kaynaklanan) içeren, birincil ürün izolasyon adımıyla elde edilen ana sıvı
- Daha düşük konsantrasyonlarda organik yan ürün, sülfürik asit ve tuzlar içeren ve ürün yıkamasından elde edilen yıkama suyu
- Daha düşük konsantrasyonlarda organik yan ürün, sülfürik asit ve tuzlar içeren ve yeniden kristalleştirmeden elde edilen ikinci süzüntü
- Filtre yardımcıları: Odun kömürü, diatomlu toprak, kizelgur veya benzer maddeleri içeren organik safsızlıklar.

Tablo 4.33'te, sülfonasyondan kaynaklanan atık akışları için bazı örnek veriler yer almaktadır ve Tablo 4.34'te, atık su akışlarının arıtılmasına ilişkin örnekler gösterilmektedir. Zahn-Wellens testinden elde edilen sonuçların ve yüklerin mevcut olduğu durumlarda, deşarj edilen atık sudaki KOİ konsantrasyonları üzerindeki etkiyi göstermek için biyolojik olarak yok edilebilirlik testinin sonucuna ve 2000 m^3 çıkış suyu elde edecek şekilde yapılan seyreltmeye göre bir refrakter KOİ hesaplanmıştır.

Şekil 4.34'te arıtma teknikleri gösterilmektedir.

Atık akışı	Özellikler
	[15, Köppke, 2000]
SO_2 , SO_3 , HCl , VOC	Yükler, reaktanlara (aromatikler, H_2SO_4 , oleum, SOCl_2) ve sıcaklığa bağlıdır. Oleum kullanıldığında: SO_3 35 g/m^3 'e kadar + SO_2
Alçıtaşı, Na_2SO_4 , CaCO_3	Kontamine
Ana sıvı	KOİ >20000 mg/l BOİ ₅ 2500 – 4000 mg/l Biyolojik olarak yok edilebilirlik % 30 – 60 AOX 200 mg/l 'ye kadar AOX yükü ham maddelere bağlıdır
Yıkama suyu	KOİ <1000 mg/l BOİ ₅ 40 – 100 mg/l Biyolojik olarak yok edilebilirlik % 30 – 60 AOX 20 mg/l 'ye kadar AOX yükü ham maddelere bağlıdır
İkinci süzüntü	
Filtre yardımcıları	Odun kömürü, diatomlu toprak, kizelgur vb.

Tablo 4.33: Sülfonasyondan kaynaklanan atık akışları için örnek veriler

Başlıca çevresel sorun, birincil ürün izolasyon adımıyla gelen ana sıvı ile ilgilidir. Ana sıvı, seyreltilmiş bir sülfürik asittir ve yüksek bir KOİ yükü (arilsülfonik asitler) ve muhtemelen yüksek bir AOX yükü (halojenli ham maddelerden veya SOCl_2 ilavesinden) içerir.

[51, UBA, 2004]					
Örnek 1	Ana sıvı		Proses sürekli olacak şekilde değiştirilmiştir, harici bir tesiste asit geri kazanımı		
	Parti başına miktar	23 m ³			
	Parti başına KOİ	550 kg			
	Parti başına AOX	5 kg			
	BOİ ₅ /TOC	0,06			
			Aritma	Bozunma ve 2000 m ³ 'e seyreltme sonrası KOİ (* bkz. not)	
Örnek 2	Ana sıvı 1		Yüksek basınçlı ıslak oksidasyonla arıtma	979 mg/l	
	Parti başına miktar	60 m ³			
	TOC	12 g/l			
	Bozunabilirlik (Zahn-Wellens)	%15			
					128 mg/l
	Ana sıvı 2				
	Parti başına miktar	6 m ³			
	KOİ	45 g/l			
	BOİ ₅	0,4 g/l			
	Bozunabilirlik	%5			
	SO ₄ ²⁻	14 g/l			
Örnek 3	Atık asit (ana sıvı 1)		Harici sülfürik asit tesisinde geri kazanım		
	Ton cinsinden kütle	21			
	H ₂ SO ₄	%75			
	TOC	560 kg			
				Biyolojik arıtma	20,5 mg/l
	Ana sıvı 2				
	Parti başına miktar	50 m			
	KOİ	2,7 g/l			
	BOİ ₅	0,28 g/l			
	Bozunabilirlik	%70			
AOX	26 mg/l				
SO ₄	70 g/l				
Örnek 4	Ana sıvı		Özütleme ve yeniden kullanım ile proses optimizasyonu	30,8 mg/l	
	Günlük miktar	6 m ³			
	TOC	3,6 g/l 20 kg/t			
	Bozunabilirlik	%11			
Örnek 5	Temizleme suyu		İki aşamalı ekipman temizliğinden kaynaklanan atık su		
	Ton başına hacim	4 + 9 m ³			
	Ton başına TOC	3 + 6 kg			
	Bozunabilirlik	%45			
* 2000 m ³ 'e seyreltme ve biyolojik yok edilebilirlik testi sonucuna göre refrakter KOİ					

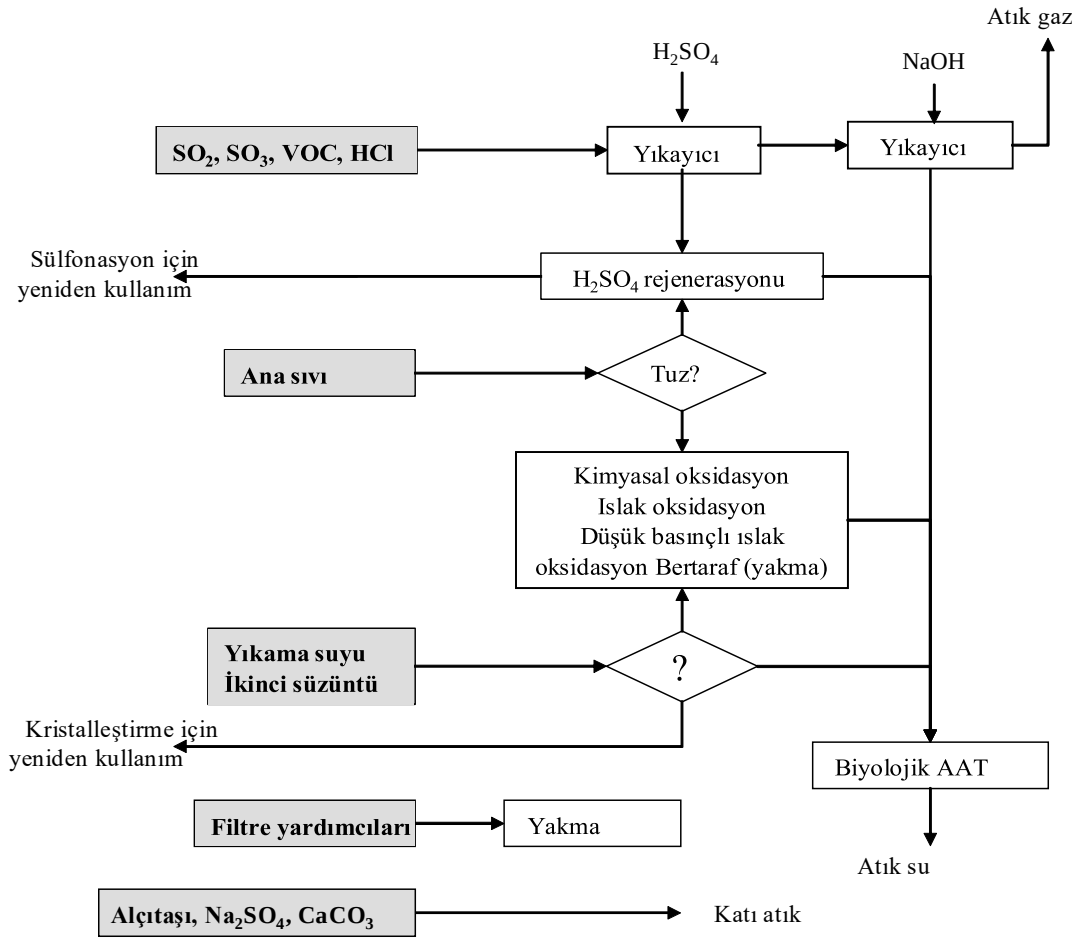
* 2000 m³'e seyreltme ve biyolojik yok edilebilirlik testi sonucuna göre refrakter KOİ

Tablo 4.34: Sülfonasyonlardan kaynaklanan atık su akışlarına örnekler

Arılsülfonik asitlerin çoğu düşük seviyede biyolojik bozunabilirliğe sahiptir ve bu nedenle özel ön arıtma gerektirirler. Ana sıvıyla daha sonra ne yapılacağı, ürün izolasyonu için kullanılan yöntemle bağlıdır:

- Arılsülfonik asit, nötrleştirme yapılmadan veya tuz eklenmeden sülfürik asit çözeltisinden çöktürülebilirse, kullanılan asit bir sülfürik asit tesisinde geri kazanılabilir.
- Ana sıvı tuzlar içeriyorsa (tuzla çöktürme veya nötralizasyondan), ileri ıslak oksidasyon prosesleri (örneğin düşük basınçlı veya yüksek basınçlı ıslak oksidasyon), daha sonra biyolojik atık su arıtmada etkili bir bozunmayı mümkün kılan olası arıtma yöntemleridir.
- Tablo 4.34'teki örnek 3'te, atık su akışının, verimli ıslak oksidasyonu veya yakmayı önleyecek şekilde nispeten düşük TOC yükü içerdiği ve dolayısıyla yalnızca biyolojik atık su arıtma tesisinde arındığı (biyolojik yok edilebilirlik %70) bir durum gösterilmektedir.

Yeniden kristalleştirmeden gelen yıkama suları ve süzöntüler birincil kristalleştirme adımında tatlı su yerine yeniden kullanılabilir.



Şekil 4.34: Sülfonasyondan kaynaklanan atık akışları için uygulanan azaltma teknikleri

Elde edilen çevresel faydalar

Geri kazanım durumunda verim artışı ve daha düşük emisyon seviyeleri.

Çapraz ortam etkileri

Geri kazanım/azaltma tekniklerinin etkileri.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabiliridir.

Ekonomik boyut

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın gerekçesi

Geri kazanım durumunda verim artışı ve daha düşük emisyon seviyeleri.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[16, Winnacker ve Kuechler, 1982, 26, GDCh, 2003].

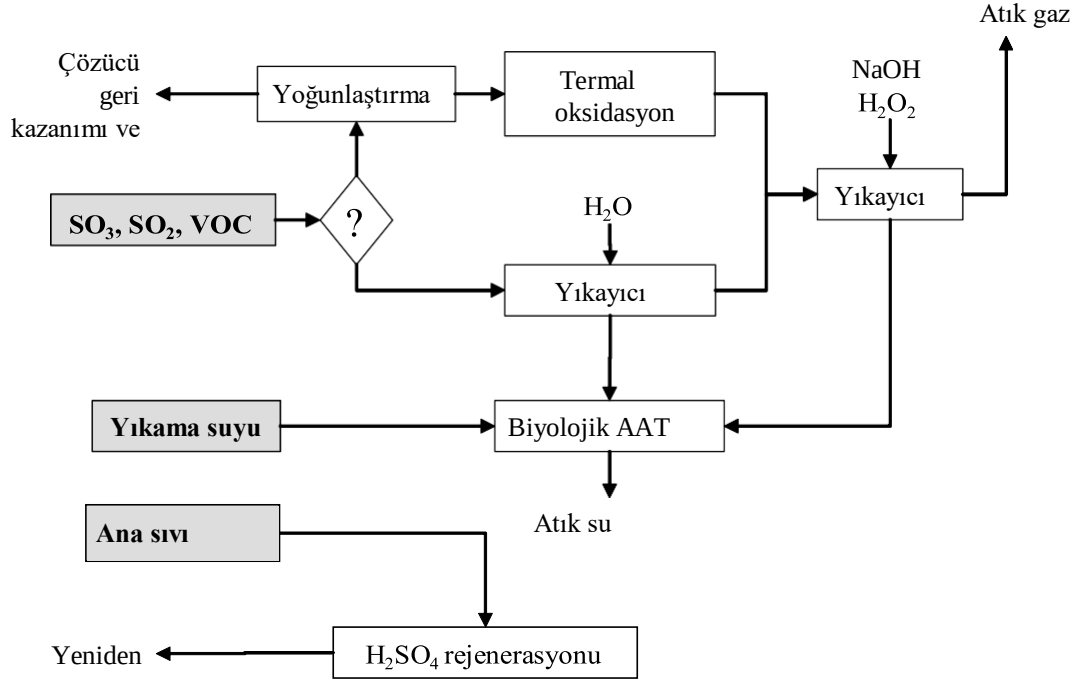
4.3.2.9 SO₃ ile sülfonasyondan kaynaklanan atık akışları

Açıklama

SO₃ ile sülfonasyondan kaynaklanan başlıca atık akışları şunlardır:

- Duruma bağlı olarak SO₂, SO₃ ve VOCC içeren egzoz gazları
- H₂SO₄ ve yüksek KOİ yükleri (kayıp ürün, yan ürünler) içeren ana sıvı
- Daha düşük KOİ yükleri (kayıp ürün, yan ürünler) içeren yıkama suyu.

Şekil 4.35'te, uygulanan azaltma teknikleri gösterilmektedir.



Şekil 4.35: SO₃ ile sülfonasyon için uygulanan azaltma teknikleri

Egzoz gazı. Halojenli çözücüler kullanılıyorsa, egzoz gazının VOC yükü, geri kazanım için bir yoğunlaştırıcıdan geçirilir ve termal oksidasyonla (yaklaşık 1100 °C sıcaklıklar ve 1 – 2 saniye bekleme süreleriyle) ve ardından baca gazının arıtılmasıyla yok edilir.

VOC'ler suda yüksek oranda çözünürlüğe sahipse termal oksidasyon yerine bir sulu yıkayıcıda absorpsiyon uygulanır.

SO_x, reaktif bir emicide NaOH/H₂O₂ ile yıkanır ve toplam çıkış suyunda yüksek bir SO₂ yüküne yol açabilen Na₂SO₄'e dönüştürülür.

Ana sıvı. SO₃ ile sülfonasyon, ana sıvının tuz içeriğinin, sülfürik asit rejenerasyon tesisinde işlem görmesine imkan tanıyacak kadar düşük olması avantajına sahiptir.

Yıkama suyu biyolojik AAT'de arıtılır.

Elde edilen çevresel faydalar

Geri kazanım durumunda verim artışı ve daha düşük emisyon seviyeleri.

Çapraz ortam etkileri

Geri kazanım/azaltma tekniklerinin etkileri.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomik boyut

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın gerekçesi

Geri kazanım durumunda verim artışı ve daha düşük emisyon seviyeleri.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[15, Köppke, 2000]

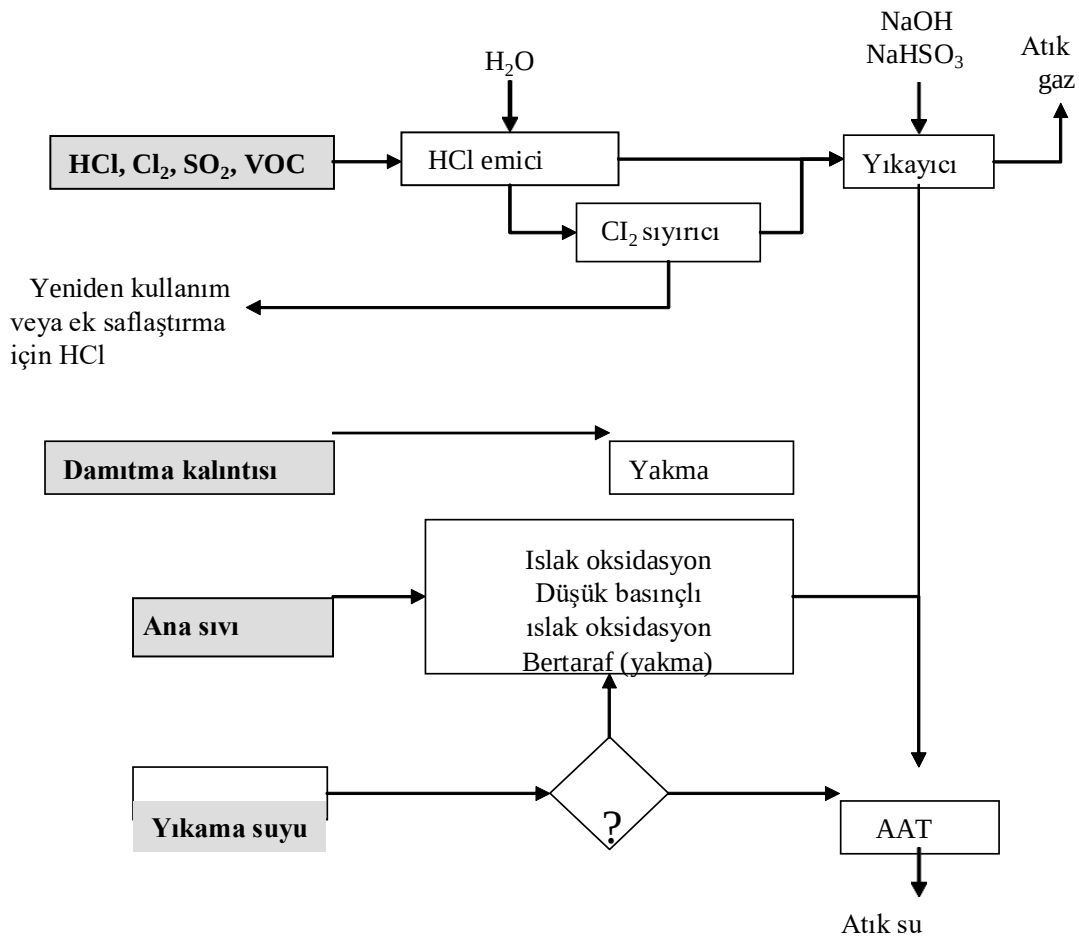
4.3.2.10 Sülfoklorinasyondan kaynaklanan atık akışları

Açıklama

Sülfoklorinasyondan kaynaklanan başlıca atık akışları şunlardır:

- Esas olarak HCl ancak aynı zamanda tionil klorür kullanımından kaynaklanan Cl_2 ve SO_2 veya seyreltici olarak kullanımdan kaynaklanan CH_2Cl_2 ve organik ham maddeye bağlı olarak muhtemelen diğer VOC'leri içeren egzoz gazı
- Ürün filtrelemeden veya faz ayırımından kaynaklanan, yüksek KOİ yükleri (kayıp ürün, yan ürünler) ve istenmeyen klorlama nedeniyle AOX yükleri içeren ana sıvılar
- Yan ürünler ve kayıp ürün nedeniyle daha düşük KOİ/AOX yükü içeren yıkama suları
- sıvı ürünlerin saflaştırılmasından kaynaklanan damıtma kalıntısı.

Tablo 4.35'te, sülfoklorinasyondan kaynaklanan atık akışları için bazı örnek veriler yer almaktadır ve Şekil 4.36'da uygulanan azaltma teknikleri gösterilmektedir.



Şekil 4.36: Sülfoklorinasyondan kaynaklanan atık akışlarının arıtılması

Egzoz gazları. HCl büyük miktarlarda oluşturulur ve geri kazanılır, ancak organik bileşikler ve/veya Cl_2 ile yüklü olabilir (daha fazla bilgi için bkz. Bölüm 4.3.5.2). Kontaminantlar ek saflaştırma adımları (örneğin klorun sıyrılması) gerektirir ve diğer proseslere çapraz kontaminasyonu önlemek için kullanım kısıtlanabilir. Gaz akışı son olarak reaktif bir yıkayıcıda arıtılır.

Ana sıvılar genellikle yüksek KOİ/AOX yükleri ile birlikte düşük biyolojik yok edilebilirliğe sahiptir ve ıslak oksidasyon, düşük basınçlı ıslak oksidasyon veya yakma ile arıtılırlar.

Düşük refrakter yükleri olan **yıkama suları** biyolojik arıtma tesisinde arıtılır.

Damıtma kalıntıları çeşitli yan ürünler içerir (muhtemelen daha yüksek halojenasyon dereceleriyle) ve yakılırlar.

Atık akışı	Özellikler
[15, Köppke, 2000]	
Ana sıvı	KOİ 5000 – 10000 mg/l
	BOİ ₅ 500 – 2000 mg/l
	Bozunabilirlik % 30 – 60
	AOX 40 mg/l'ye kadar

Tablo 4.35: Sülfoklorinasyondan kaynaklanan atık akışı örneği

Elde edilen çevresel faydalar

Geri kazanım durumunda verim artışı ve daha düşük emisyon seviyeleri.

Çapraz ortam etkileri

Geri kazanım/azaltma tekniklerinin etkileri.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomik boyut

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın gerekçesi

Geri kazanım durumunda verim artışı ve daha düşük emisyon seviyeleri.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[15, Köppke, 2000]

4.3.2.11 Fermantasyondan kaynaklanan atık su akışları**Açıklama**

Fermantasyon prosesleri, yüksek yüklü çeşitli atık su akışları oluşturur (ayrıca bkz. Bölüm 2.6). Tablo 4.36'da, *009A,B,D* tesisinden bir örnek gösterilmektedir. Tüm atık su akışlarındaki organik yük yüksek oranda bozunabilirliğe sahiptir ve bu akışlar son olarak biyolojik bir AAT'de arıtılır. Kritik parametre, merkezi bir biyolojik AAT için büyük bir zorluk teşkil eden N yüküdür. Bu nedenle, merkezi olmayan anaerobik arıtma ve N içeren bileşiklerin uzaklaştırılması gibi stratejiler uygulanır. *009A,B,D* sahasında, merkezi biyolojik arıtmadan önce ek bir nitrifikasyon aşaması yapım aşamasındadır.

Elde edilen çevresel faydalar

Geri kazanım durumunda verim artışı ve daha düşük emisyon seviyeleri.

Çapraz ortam etkileri

Geri kazanım/azaltma tekniklerinin etkileri.

İşletim verileri

Ayrıca bkz. Tablo 4.36

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilmelidir.

Ekonomik boyut

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın gerekçesi

Geri kazanım durumunda verim artışı ve daha düşük emisyon seviyeleri.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[91, Serr, 2004, 99, D2 açıklamaları, 2005], *009A,B,D*

Atık su akışları		Akış yönünde arıtma	Hacim	KOİ		Biyolojik olarak vok edilebilirlik	BOİ ₅		NH ₄ -N	NaOH	Üre	PO ₄
			m ³ /gün	g/l	t/gün		g/l	t/gün	t/gün	t/gün	t/gün	t/gün
a	Propanol ayırımından damıtma kalıntısı	- anaerobik ön arıtma ve ardından merkezi biyolojik atık su arıtma işleminden önce havalandırma - yapım aşamasında merkezi olmayan nitrifikasyon - GDO'ların kresol (biyosit) ile deaktivasyonu, meydana gelen kresol konsantrasyonları biyolojik arıtma aşamasını etkilemez	362	11	4	96	6	2,3	0,21			
b	Kromatografinin		15		2,3	98		2,5		0,55		
c	rejenerasyonundan elde edilen çözeltiler		11		3,3	99		1,4		0,40		
d	Egzoz gazlarının merkezi olarak yıkanması		95	23	2,2	98	19	1,8				
e	Hücre kütlesinin uzaklaştırılmasından sonra fermantasyon sıvısı		26	58	1,7	99	29	0,8	0,17			0,10
f	Hücre imhası ve		70		1,1	98		0,8		0,03		0,00
g	santrifüj		64		0,3	96		0,2	0,01			0,00
h	Kromatografiden sonra süzöntü	Ürenin bir buharlaştırıcı ile ayrılması, biyolojik atık su arıtma	145	16	2,3	95					4,4	

Tablo 4.36: Bir fermantasyon ünitesinden çıkan atık su akışları için örnekler

4.3.3 Aromatik çözücülerin ve düşük alkollerin geri kazanımı

Açıklama

Toluen gibi aromatik çözücüler ve metanol gibi düşük alkoller OFC sektörlerinde kullanılan dökme çözücülerin açık ara farkla büyük kısmını oluşturmaktadır. Toluenin değeri, geri kazanım çalışmalarını özellikle yerinde kılan bir faktördür. En sık olarak aşağıdaki görevler gerçekleştirilir:

- Ürün, toluen çözeltisinde mevcuttur. Toluen, bir toluen/su karışımının dolgu kolonda ayrılmasının ardından geri kazanılır ve saflaştırılır (bkz. Şekil 4.37).
- Ürün ayırımından sonra bir toluen ve metanol karışımı elde edilir. Toluen ve metanol, bir toluen ve bir metanol/H₂O fazına su eklenmesiyle ayrılan bir azeotrop olarak süreksiz damıtma yoluyla geri kazanılır. Metanol/H₂O fazı, metanol elde etmek üzere sürekli olarak damıtılır (bkz. Şekil 4.38)
- Toluen egzoz gazlarından geri kazanılır (bkz. Şekil 4.39)
- Toluen/metanol karışımları egzoz gazlarından geri kazanılır (bkz. Şekil 4.40).

Elde edilen çevresel faydalar

- Değerli malzemenin geri kazanımı
- Daha düşük emisyonlar
- Toluen için 100 mg/m³ altında emisyon seviyeleri.

Çapraz ortam etkileri

- Damıtma, buhar oluşturma ve soğutma için enerji tüketimi
- Soğutma suyu tüketimi ve aktif karbonun geri dönüşüm gerektirmesi

İşletim verileri

5 ve 25 °C'lik soğuk tuzaklar: yaklaşık 500 g/m³ toluen girdisi
yaklaşık 51 g/m³ toluen çıktısı.

Uygulanabilirlik

Egzoz gazlarından geri kazanım durumunda genellikle uygulanabilir.

Atık çözücülerin halihazırda yüksek miktarda mevcut olduğu sahalarda geri kazanım uygun değildir [99, D2 açıklamaları, 2005].

Kullanılan çözücülerin saflaştırılması ancak bir yeniden kullanım veya pazar seçeneği mevcut olduğunda mantıklıdır.

Saflık gereksinimleri, örneğin API üretiminde çözücüler/yan ürünlerin yeniden kullanım veya geri dönüşüm imkanlarını kısıtlayabilir.

Ekonomik boyut

Çözücünün geri kazanımının ekonomik elverişliliği şunlara bağlıdır:

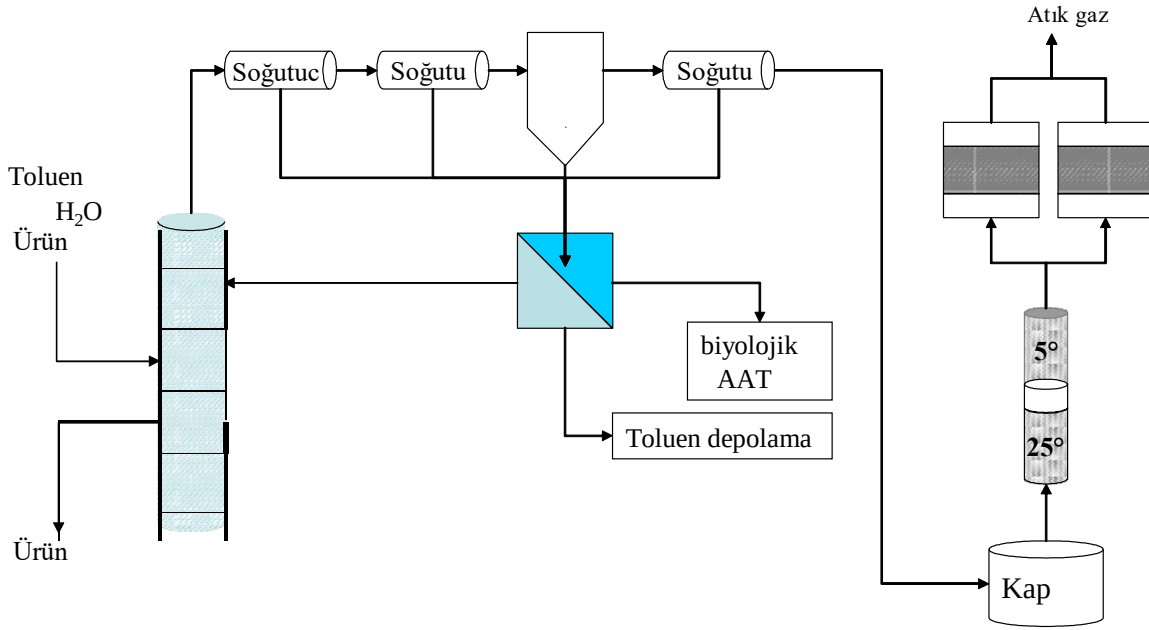
- Geri kazanım tesisleri halihazırda mevcutsa, işletme maliyetleri ve piyasa fiyatının karşılaştırılması
- Önce geri kazanım tesislerinin kurulması gerekiyorsa, yatırımın geri ödeme süresi.

Uygulamanın gerekçesi

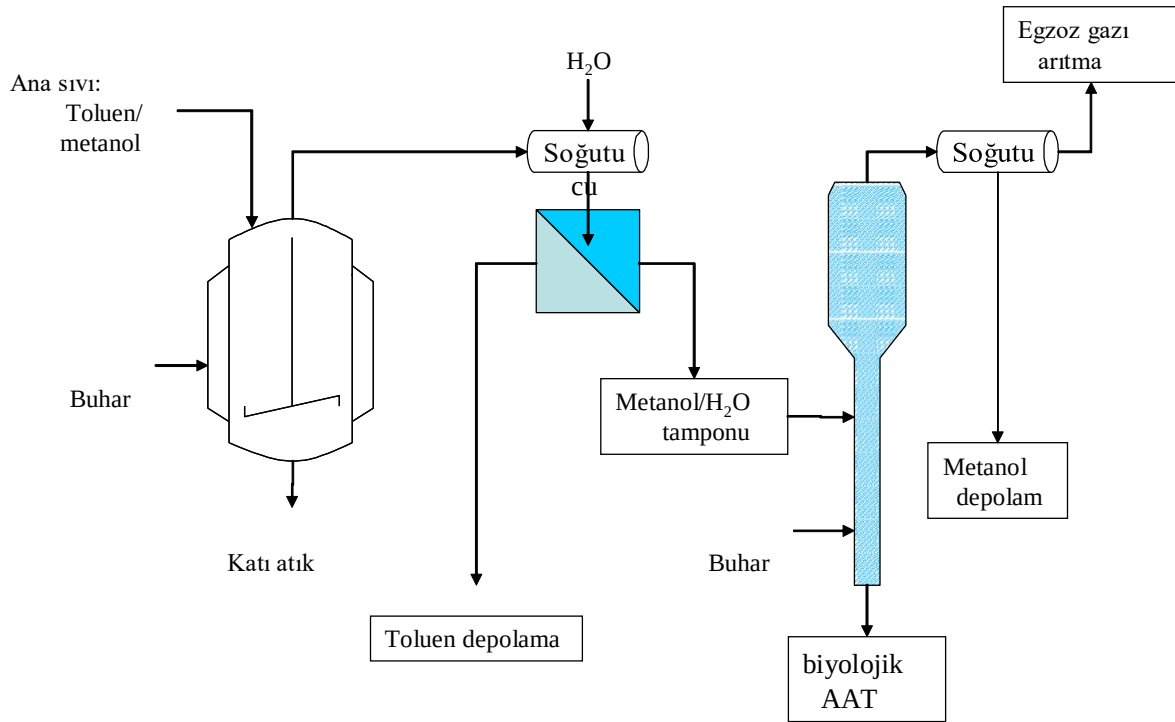
Maliyet avantajları.

Literatür referansları ve örnek tesisler

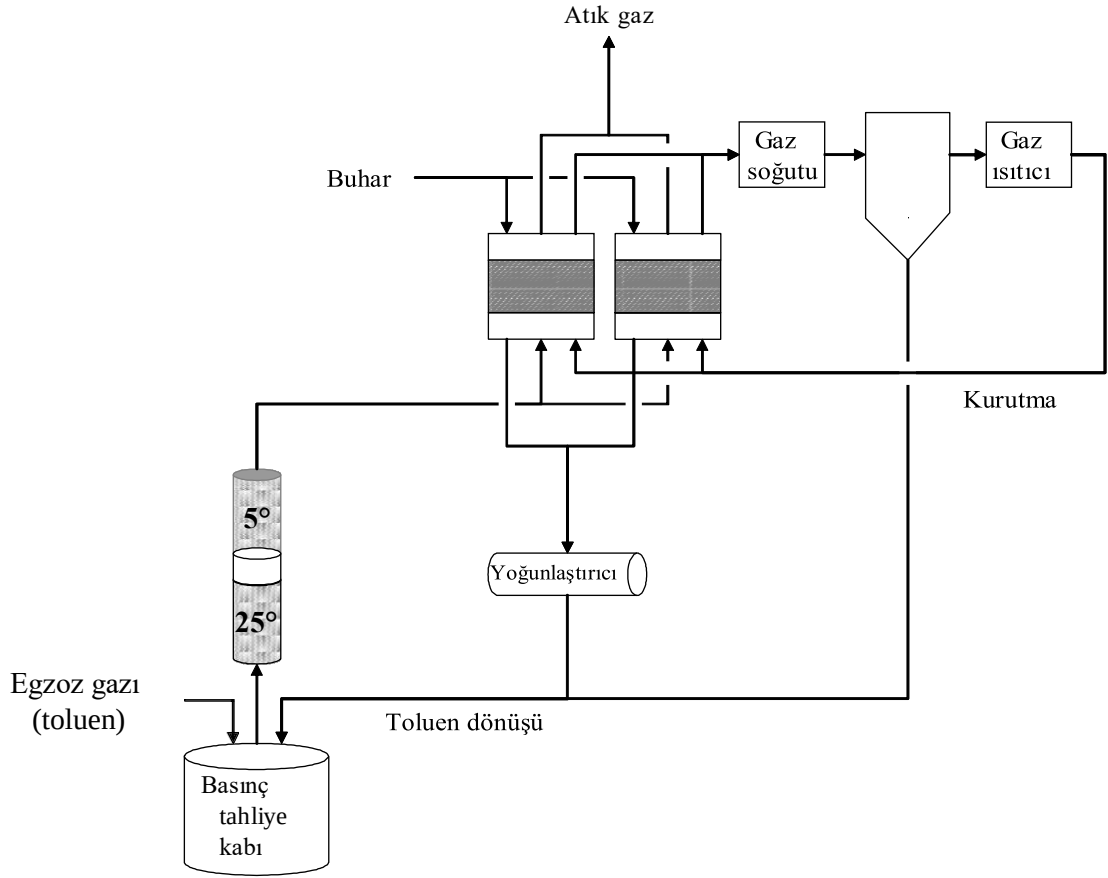
[9, Christ, 1999]



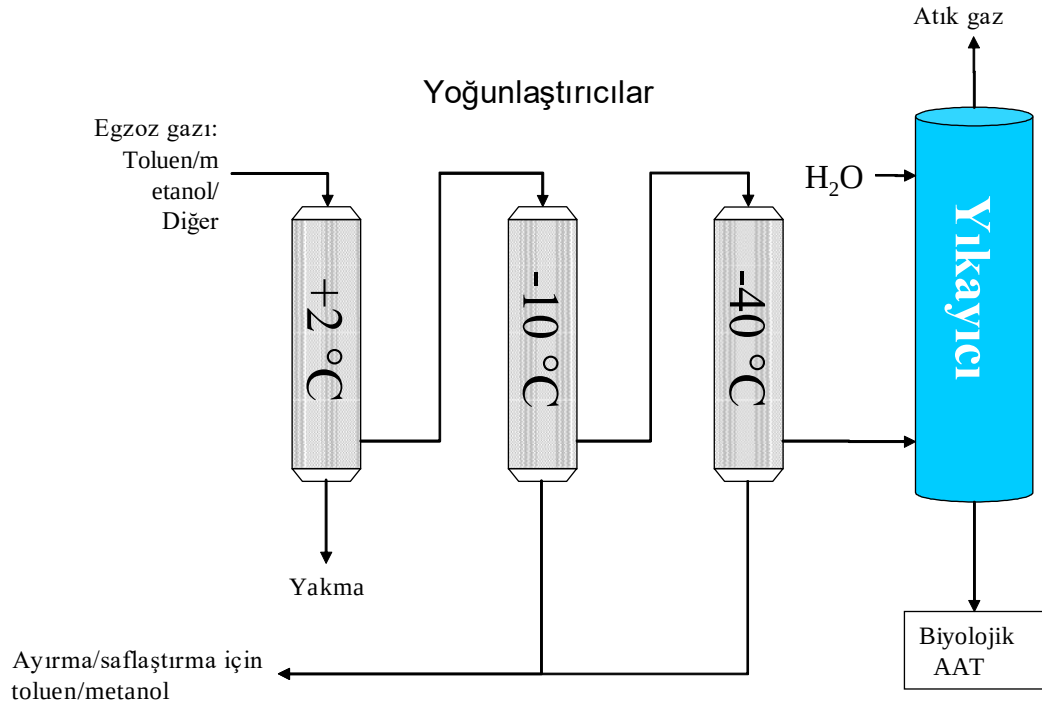
Şekil 4.37: Toluen geri kazanımı



Şekil 4.38: Bir toluen/metanol karışımının geri kazanılması ve ayrılması



Şekil 4.39: Egzoz gazlarından toluen geri kazanımı



Şekil 4.40: Egzoz gazlarından toluen/metanol karışımının geri kazanılması

4.3.4 Çözücülerin ve yan ürünlerin yeniden kullanımı ve geri dönüşümü

Açıklama

Mümkün olduğunda, yan ürünlerin yeniden kullanımı ve geri dönüşümü, atık arıtma yüklerini ve ilgili emisyonları azaltır. Bunun yaygın bir örneği, bir önceki partide damıtılan çözücülerin bir sonraki partide yeniden kullanılmasıdır.

Elde edilen çevresel faydalar

Atık arıtma yükünün ve ilgili emisyonların azaltılması.

Çapraz ortam etkileri

Damıtma için enerji tüketimi.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Saflık gereksinimleri, API üretiminde çözücüler/yan ürünlerin yeniden kullanım veya geri dönüşüm imkanlarını kısıtlayabilir.

Ekonomik boyut

Daha düşük bertaraf etme giderleri sayesinde maliyet avantajları.

Uygulamanın gerekçesi

Maliyet optimizasyonu ve çevresel faydalar.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[62, D1 açıklamaları, 2004]

4.3.5 Egzoz gazlarının arıtılması

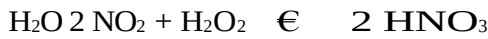
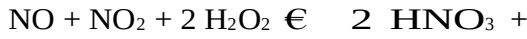
4.3.5.1 Egzoz gazlarından NO_x geri kazanımı

Açıklama

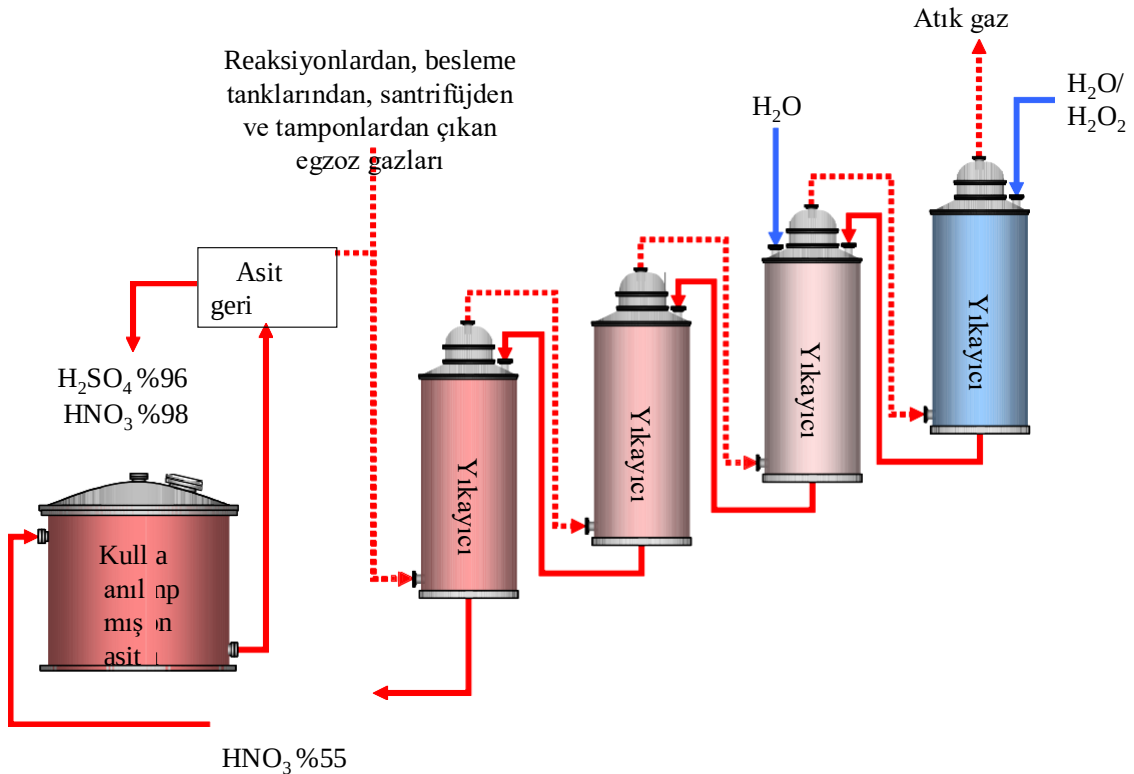
Patlayıcıların üretim sahalarında nitrasyon ana birim prosesidir. Kullanılan asitlerin geri kazanılması maliyetlerin kontrolü açısından çok önemlidir.

Nitrik asidi konsantre hale getirmek için su, %92 – 95 H₂SO₄ ile karşı akımlı özütleme yoluyla uzaklaştırılır. En üstte %98 – 99 HNO₃ elde edilir. Dipte, yanma gazları ile sıyırma yoluyla %93'e veya vakumlu damıtma ile %96-98'e kadar konsantre edilebilen %63 – 68 H₂SO₄ elde edilir. Ayrıca nitrik asit, magnezyum nitrat üzerinde damıtılarak konsantre edilebilir. Sülfürik asit, ısıtma veya buhar enjeksiyonu uygulanarak nitrik asit ve nitro bileşiklerinden arındırılır [6, Ullmann, 2001].

Reaksiyon, besleme tankları, santrifüj ve tamponlardan çıkan egzoz gazları yıkanarak NO_x geri kazanılır (bkz.Şekil 4.41). İlk üç soğurma kulesi su ile, sonuncusu ise H₂O₂ ile çalıştırılır. NO'yu oksitlemek için H₂O₂ kullanılır:



Bu, soğurma verimliliğini büyük ölçüde artırır ve salınan NO_x içeriğinin % 98'inden fazlasını NO₂ oluşturur.



Şekil 4.41: Bir kademeli yıkayıcıyla egzoz gazlarından NO_x geri kazanımı

Elde edilen çevresel faydalar

- egzoz gazlarından verimli NO_x geri kazanımı
- daha düşük emisyon seviyeleri.

Çapraz ortam etkileri

Enerji ve H₂O₂ tüketimi.

Salman NO _x	
kg/saat	mg/m ³
0,87 – 1,69	113 – 220

Tablo 4.37: Egzoz gazlarından NO_x geri kazanımından kaynaklanan NO_x emisyonları

İşletim verileri

- kademeli yıkayıcıya hacim akışı 7700 m³/saat
- yıkama ortamı: H₂O₂ %15.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomik boyut

Maliyet avantajları.

Uygulamanın gerekçesi

Bkz. Elde edilen çevresel faydalar.

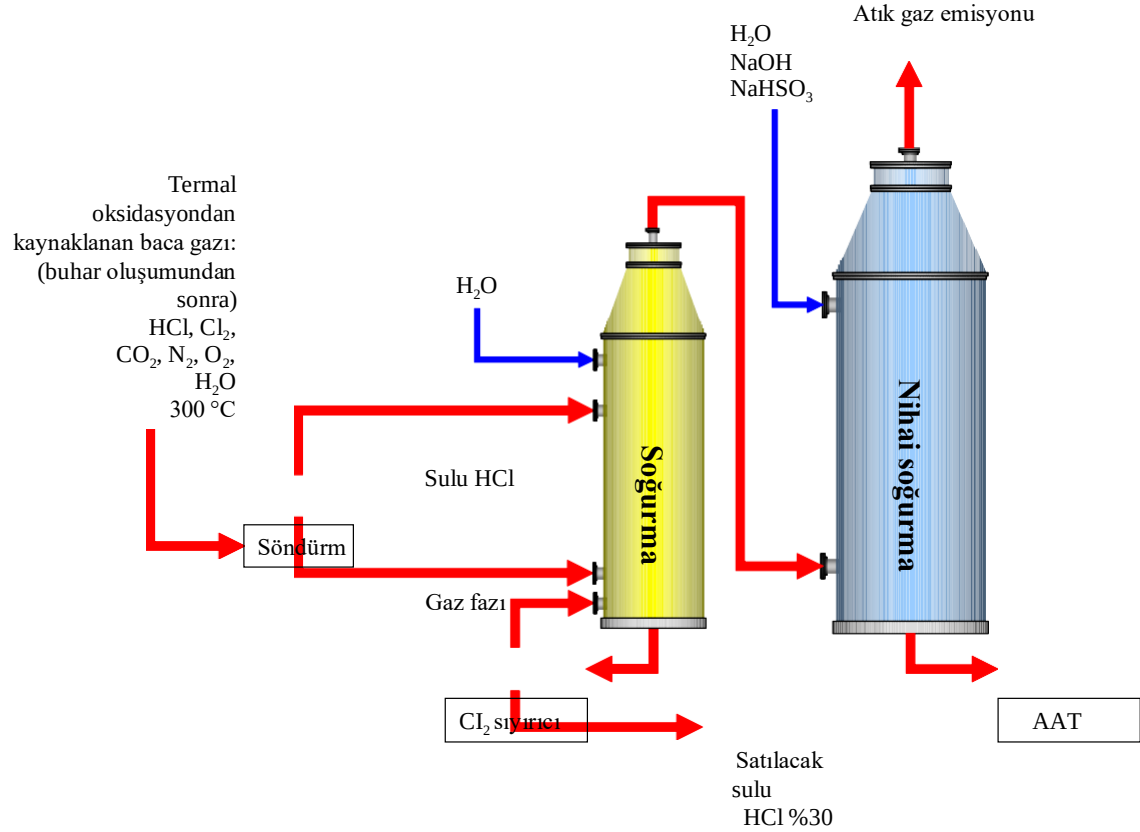
Literatür referansları ve örnek tesisler

098E, *099E*

4.3.5.2 Egzoz gazlarından HCl geri kazanımı

Açıklama

HCl, klorinasyon proseslerinden kaynaklanan egzoz gazlarının termal oksidasyonu ile oluşan baca gazlarından geri kazanılır. Bunun sonucunda baca gazı halen, elde edilen sulu HCl'den ayrılan ve ikinci bir (nihai) soğurma aşamasında artılan klorürü içerir (bkz. Şekil 4.42).



Şekil 4.42: Baca gazından HCl geri kazanımı

Elde edilen çevresel faydalar

- Egzoz gazı akışından %99,95 HCl geri kazanımı
- Nötralizasyon için NaOH tasarrufu
- Termal oksidasyon adımıyla, geri kazanılan HCl satış için yeterince saftır
- HCl geri kazanımının faydaları, yüksek VOC imha performansına sahip termal oksitleyicinin kurulmasını teşvik eder
- Elde edilen emisyon değerleri Tablo 4.38'de verilmiştir.

Parametre	Birimler	[15, Köppke, 2000]
org. C	mg/m ³	3,1 – 9,0
CO	mg/m ³	<5
HCl	mg/m ³	<2,4 – 4,4
Cl ₂	mg/m ³	<0,1
SO _x	mg/m ³	<0,6
NO _x	mg/m ³	<0,012
Partiküller	mg/m ³	1,2 – 3,8
Dioksinler	ng/m ³	0,083 – 0,09

Tablo 4.38: HCl'nin geri kazanılmasından kaynaklanan atık gaz emisyon seviyeleri
Organik İnce

Parametre	Birimler	[15, Köppke, 2000]
Hacim	m ³ /gün	111
NaOH	mg/l	4226
Filtrelene bilir maddeler	mg/l	19
ÇOK	mg/l	17
KOİ	mg/l	17
Cl	mg/l	18500
SO ₄	mg/l	11100
NH ₄ -N	mg/l	<0,2
NO ₂ -N	mg/l	<0,2
NO ₃ -N	mg/l	1,2
P toplam	mg/l	0,4
AOX	mg/l	<0,5
Metanol	mg/l	<0,3
Aseton	mg/l	<0,1
CCl ₄	eg/l	<0,3
o-dikloro benzen	g	<2,3
o-kloro tolueen	/elg	<1,1
p-kloro tolueen	/elg	<1,2
tolueen	g	<1
o-ksilen	g	<1,1
p-ksilen	g	<1,8

Tablo 4.39: Son soğurma aşamasında elde edilen atık su çıkış seviyeleri

Çapraz ortam etkileri

Geleneksel soğurmaya kıyasla çapraz ortam etkisi yoktur.

İşletim verileri

Söndürme girdisi	Birimler	[15, Köppke, 2000]
Hacim akışı	m ³ /s	Yaklaşık 3000
Oksijen	kg/s	298
Azot		2458
CO ₂		321
HCl		710
Cl ₂		57
H ₂ O		253

Tablo 4.40: HCl geri kazanım sistemine kütle akışı

Uygulanabilirlik

HCl bakımından zengin tüm egzoz gazı akışlarına uygulanabilir, örneğin:

- halojenasyonlar
- sülfoklorinasyonlar
- fosgenasyonlar
- asit klorürlerle esterleştirmeler
- veya benzer prosesler.

% 20,4 HCl'deki azeotrop nedeniyle, düşük hidrojen klorür konsantrasyonuna sahip bir gaz akışından konsantre hidroklorik asit üretimi, nispeten daha yüksek bir çaba gerektirir çünkü basıncın artırılması veya sıcaklığın düşürülmesi veya her ikisinin birden yapılması gerekir [62, D1 açıklamaları, 2004].

Örnekler

- *085B*: SOCl_2 ile esterleştirmeden kaynaklanan bir egzoz gazı akışından HCl'nin geri kazanılması [68, Anonim, 2004]
- *069B*: SOCl_2 ile klorinasyondan kaynaklanan egzoz gazı akışından HCl'nin geri kazanılması; geri kazanılan HCl sahada yeniden kullanılır

Ekonomik boyut

- egzoz gazının her halükarda artılacağı varsayıldığında, yalnızca geri kazanılan HCl satışından elde edilen maliyet avantajı dikkate alınır (bkz. Tablo 4.41)
- nötralizasyon için NaOH tasarrufu

Yıllık çalışma saati	6000
Geri kazanılan HCl (%30), kg/saat	2279
HCl (%30) kg fiyatı	0,05 EUR (0,1 DEM)
Yıllık maliyet avantajı	699000 EUR (1368000 DEM)

Tablo 4.41: HCl geri kazanımından elde edilen maliyet avantajları

Uygulamanın gerekçesi

Maliyet avantajları.

Literatür referansları ve örnek tesisler

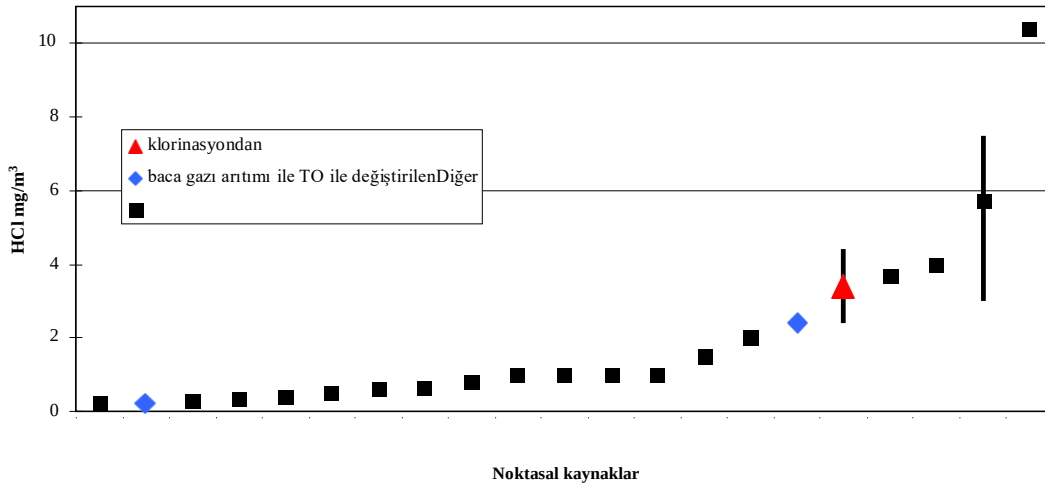
[15, Köppke, 2000] *085B*

4.3.5.3 Egzoz gazlarındaki HCl'nin yıkanması ve ilgili emisyon seviyeleri

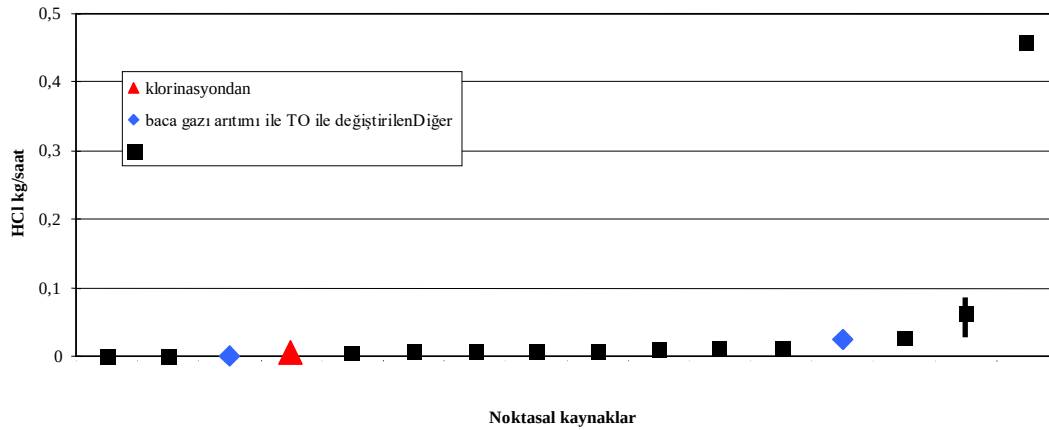
Açıklama

Şekil 4.43 ve Şekil 4.44'te, noktasal kaynaklardan çıkan HCl emisyon değerleri (konsantrasyonlar ve kütle akışları) gösterilmektedir (dikey çubuklar maksimum ve minimum değerleri temsil eder). Sunulan veriler Tablo 3.2 ve Tablo 3.1'den alınmıştır. Elde edilen veriler aşağıdaki özellikleri göstermektedir:

- Farklı yıkama ortamlarına (örneğin H₂O, NaOH) sahip bir veya daha fazla yıkayıcının emisyonları
- 21 referanstan 13'ü 1 mg/m³ veya daha düşük HCl emisyon konsantrasyonları bildirmiştir
- Kimyasal prosesler (özellikle klorinasyon) daha yüksek konsantrasyonlara neden olabilir, ancak düşük kütle akışlarıyla çalıştırılabilir.



Şekil 4.43: Noktasal kaynaklardan çıkan HCl emisyonları için konsantrasyon değerleri



Şekil 4.44: Noktasal kaynaklardan çıkan HCl emisyonları için konsantrasyon değerleri

Elde edilen çevresel faydalar

Egzoz gazlarından HCl'nin uzaklaştırılması ve daha düşük emisyon seviyeleri.

Çapraz ortam etkileri

Su ve kimyasal tüketimi.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir. Yıkayıcılar standart donanımdır.

Ekonomik boyut

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın gerekçesi

HCl emisyon seviyeleri.

Literatür referansları ve örnek tesisler

Tüm referans tesisler yıkama uygulamaktadır.

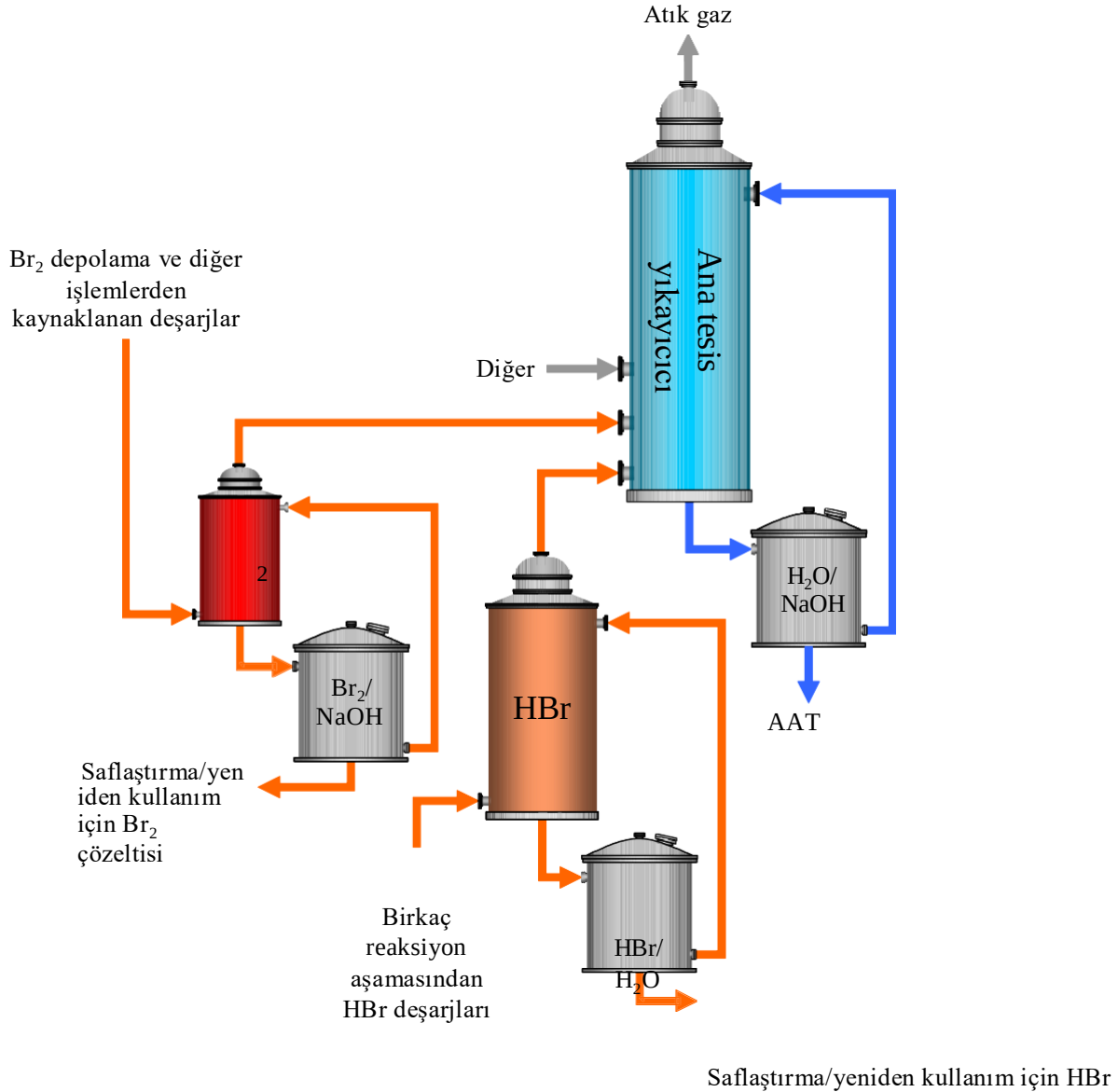
4.3.5.4 Egzoz gazlarından brom ve HBr'nin geri kazanımı

Açıklama

Brominasyon prosesleri, havaya salınmadan önce yıkanan hidrojen bromür ve brom içeren gaz halinde çeşitli atık akışları üretir. Ayrıca, brom açısından zengin hava akışları, brom depolama ve günlük tankların doldurulması sırasında ve orta derecede kuru sıkıştırılmış hava aşırı basıncı ile boşaltılan depolama ve izotank dağıtım kaplarının basınçsızlaştırılması sırasında yer değiştirir. Proses binası içindeki tesis alanlarında hem genel hem de yerel çekmeli havalandırma sağlanır. Brom türlerinin bu alanlara sızma olasılığı, egzoz havasının havaya salınmadan önce yıkanmasını gerektirir.

Hidrojen bromür, brom ve olası uçucu bromlu ve diğer organik bileşik kalıntılarını proses havalandırmalarından ve brominasyon tesisinin çekmeli havalandırma akışlarından geri kazanmak/uzaklaştırmak için bağlantılı bir dizi yıkama sistemi mevcuttur. Şekil 4.45'te, *0071* sahasındaki düzenek gösterilmektedir.

Ağ./ağ. %46 HBr düzeyindeki nihai hidrobromik asit çözeltisi, en az bir reaktör partisi sırasında üretilen tüm hidrojen bromürün soğurulmasını sağlamak için ana ve yedek baz tanklarının birleşik kapasitesi ile birlikte kullanılır.



Şekil 4.45: HBr ve Br₂'nin geri kazanılması/uzaklaştırılması için yıkama sistemi

Elde edilen çevresel faydalar

Havaya veya suya salınan emisyon yerine yeniden kullanım/satış için değerli materyalin geri kazanılması. Tablo 4.42’de örnek olarak *007I* tesisinden havaya salınan emisyonlar gösterilmektedir.

007I	Ana yıkayıcıdan sonra (2002 için yıllık ortalama)	
	mg/m ³	kg/saat
Br₂	1,6	0,007
HBr	tespit sınırının altında	
Organik bromürler	20,0	0,1

Tablo 4.42: Bir HBr/Br₂ geri kazanım/uzaklaştırma sisteminden kaynaklanan emisyonlar

Çapraz ortam etkileri

Geleneksel soğurmaya kıyasla çapraz ortam etkisi yoktur.

İşletim verileri

Yıkayıcılara giden kütle akışları için bkz. Tablo 4.30.

Uygulanabilirlik

- HBr açısından zengin tüm egzoz gazı akışları için uygulanabilir (verilen örnekte, parti başına 11350 kg HBr ve 750 kg Br₂)
- Bir yıkayıcıdan elde edilen HBr, yeniden kullanım/satış öncesinde saflaştırma gerektirebilecek organik bir yük de içerebilir.

Ekonomik boyut

- Egzoz gazının her halükarda arıtılacağı varsayıldığında, geri kazanılan HBr’nin yeniden kullanımı/satışından elde edilen maliyet avantajları
- Nötralizasyon için NaOH tasarrufu

Uygulamanın gerekçesi

Maliyet avantajları.

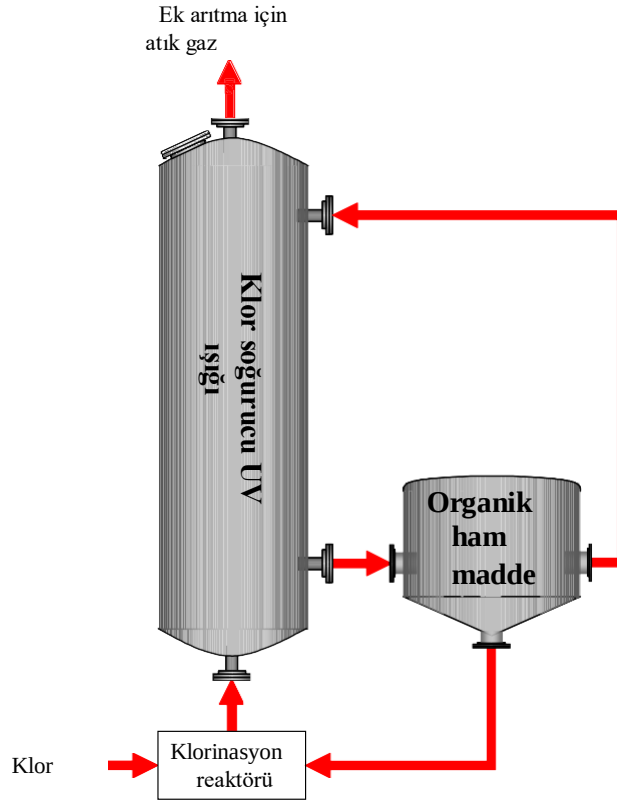
Literatür referansları ve örnek tesisler

[75, Trenbith, 2003], *007I*

4.3.5.5 Egzoz gazlarından fazla klorun soğurulması

Açıklama

Klorinasyonlardan kaynaklanan egzoz gazlarındaki klor yükleri, UV ışığı altında organik ham madde ile reaksiyona girerek soğrulabilir (bkz. Şekil 4.46). Kısmen halojenlenmiş organik ham madde, bir sonraki parti için depolanır veya kesintisiz prosese beslenir.



Şekil 4.46: Fazla klorun soğurulması

Elde edilen çevresel faydalar

- Güçlü akışlardan klor yükünün yaklaşık %80'inin soğurulması ve yeniden kullanılması
- Akış yönünde kullanılan tekniklerin yükünün azaltılması.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Alifatik bileşiklerin halojenasyonu için uygulanabilir.

Ekonomik boyut

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın gerekçesi

Klorun etkin kullanımı ve akış yönünde kullanılan tekniklerin yükünün azaltılması.

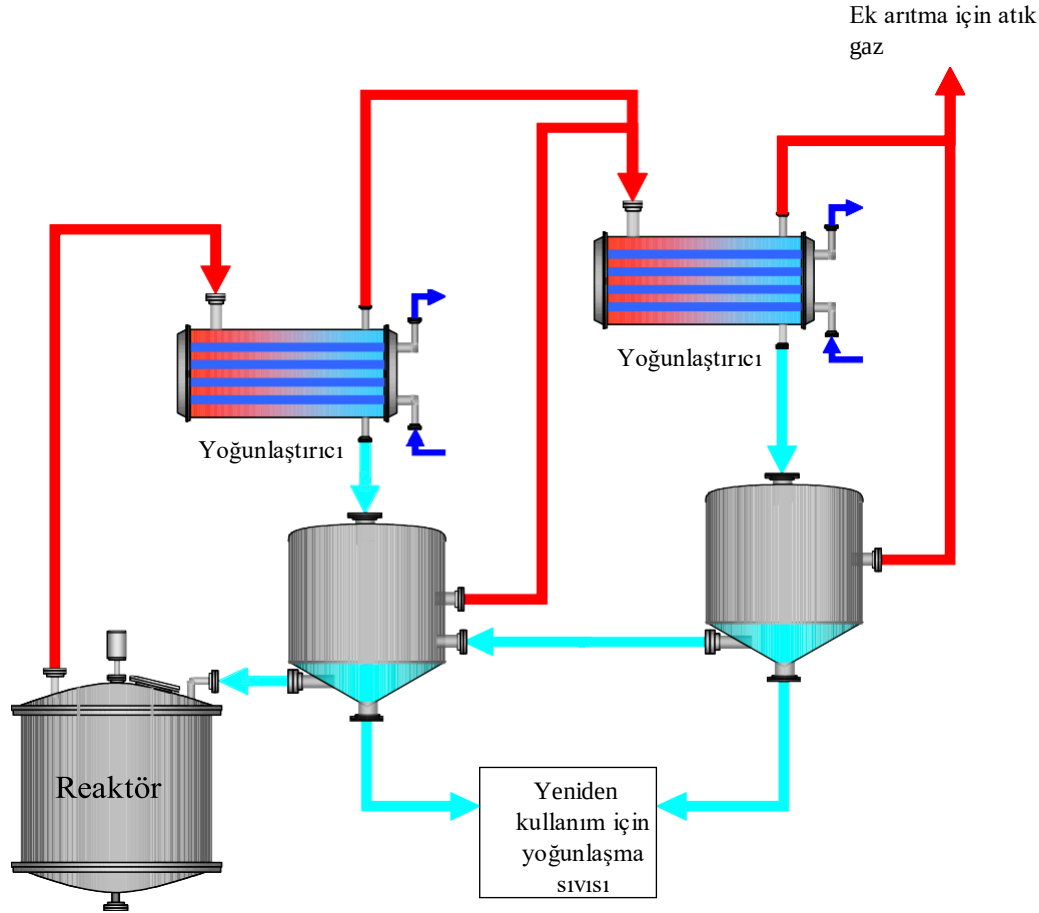
Literatür referansları ve örnek tesisler

[15, Köppke, 2000]

4.3.5.6 Reaktörlerden ve damıtmalardan çıkan VOC'lerin yoğunlaştırılması

Açıklama

Reaktörlerden veya damıtmalardan çıkan VOC'lerin yoğunlaştırılması, yüksek yüklü egzoz gazlarının akış yönündeki egzoz gazı artırımından önce dolaylı olarak soğutulması ve ardından gaz ve sıvı fazın ayrılmasıyla gerçekleştirilir. Duruma bağlı olarak (örneğin geri akış prosesi veya damıtma kolonunun gerekli sıcaklık profili), yoğunlaşma sıvısı daha sonra prosese geri beslenir veya yeniden kullanım için depolanır. Şekil 4.47'de genel bir bakış sunulmaktadır. Soğutma aşamalarının sayısı ve uygulanan sıcaklık(lar) kullanılan çözücüye bağlıdır.



Şekil 4.47: Bir reaktörde iki aşamalı yoğunlaştırma

Elde edilen çevresel faydalar

- Diğer egzoz gazı akışlarıyla karıştırılmadan önce VOC yükünün kaynağında azaltılması ve geri dönüştürülmesi
- performans: %70 – 95 (duruma göre)
- akış yönünde daha azaltma kapasitesinin gerekmesi.

Çapraz ortam etkileri

Kirleticilerin atık gaz yolundan sıvı faza kayması.

İşletim verileri

- Genellikle buz veya farklı tuzlu su türleri ile dolaylı soğutma veya ortam olarak yağ kullanılması
- Gerekli sıcaklıklar:
[15, Köppke, 2000]: toluen veya i-butanol gibi çözücüler çoğunlukla -50 °C'nin altında
[68, Anonim, 2004]: toluen için iki adım a) 5 °C'de soğutulmuş su, b) -25 °C'de tuzlu su
[9, Christ, 1999]: toluen için a) 25 °C, b) 5 °C ardından aktif karbon adsorpsiyonu.

Uygulanabilirlik

Tüm normal çözücüler için uygulanabilir.

Coğrafi konum nedeniyle yüksek nemli ortamlarda veya özellikle kriyojenik yoğunlaşma durumunda nem içeren egzoz gazları ile kısıtlamalar meydana gelebilir [62, D1 açıklamaları, 2004], [99, D2 açıklamaları, 2005].

Ekonomik boyut

- Genellikle düşük sermaye maliyetleri
- Genellikle düşük işletme maliyetleri.

Çözücünün uçuculuğuna ve gereken soğutma ortamına bağlı olarak sermaye/işletme maliyetleri yüksek olabilir.

Uygulamanın gerekçesi

Akış yönünde azaltma kapasitesinden tasarruf etmek için sıcaklık ayarı ve emisyon sınır değerleri (VOC Yönergesi)

Literatür referansları ve örnek tesisler

[15, Köppke, 2000], *002A*, *003F*, *006A,I*, *017A,I*, *018A,I*, *019A,I*, *020A,I*, *022F*, *023A,I*, 037A,I

4.3.5.7 VOC'lerin termal oksidasyonu ve sıvı atıkların birlikte yakılması

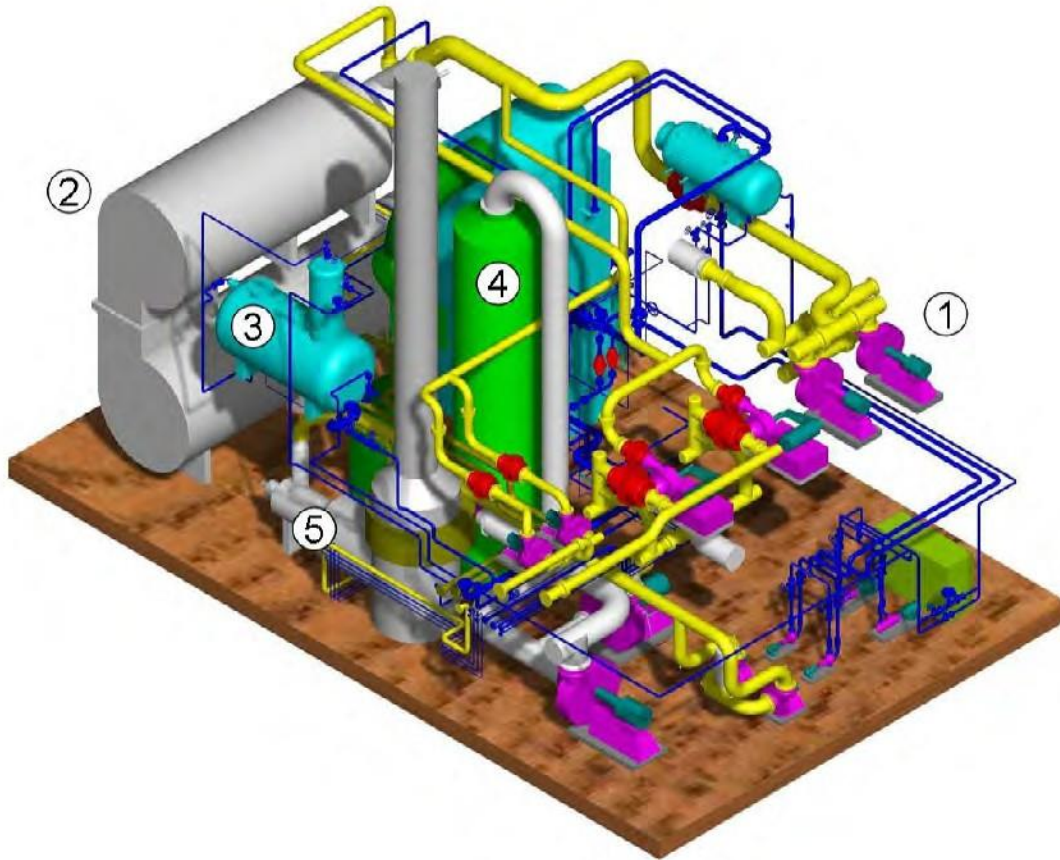
Açıklama

Organik kimyasalların çok amaçlı üretimi, hem uygulanan proseslerle ilgili esneklik hem de atık akışlarının güvenli kontrolünü gerektirir. Atık gaz azaltma sistemi, sık yük değişiklikleri dahil olmak üzere, hidrokarbonlar ve azot, klor, brom veya kükürt içeren bileşiklerle başa çıkmak zorundadır. Olası bir çözüm, sıvı atık akışlarının yakılması ile birlikte atık gazların termal oksidasyonunu uygulamaktır. Termal oksitleyici/yakma fırını şunları idare edebilir:

- pik VOC gazları
- pik organik sıvı atık
- pik düşük ısı değerler
- destek yakıtı olarak doğal gaz.

Tüm bu girdileri aynı anda idare edebilir. Uygun bir yanma sıcaklığının ve bekleme süresinin ayarlanması, halojenli bileşiklerin girdi olarak kullanılmasına olanak tanır. VOC açısından zayıf, kokulu akışlar (örneğin sahada atık su arıtma tesisinden çıkan), yanma havası olarak kullanılır. Modüler bir tesis düzeni Şekil 4.48'de gösterilmektedir [34, Schwarting, 2001].

- (1) şok fanlı, statik alev filtreli ve dinamik alev bariyerli atık gaz toplama sistemi
- (2) DeNO_x fonksiyonlu yanma ünitesi ve buhar üretimi için atık ısı kazanı
- (3) yıkama ortamı (NaOH, Na₂S₂O₃), NH₃ DeNO_x) depolama tankları
- (4) asit gazı ve halojen giderme sistemi
- (5) duman bastırma sistemi



Şekil 4.48: Atık gazlar ve sıvı atıklar için modüler termal arıtma tesisi

Elde edilen çevresel faydalar

- %99,99'a varan VOC imha verimliliği. Ulaşılabilir emisyon seviyeleri Tablo 4.43'te gösterilmektedir.

Parametre	Birim	[34, Schwarting, 2001]	*019A,I*	
			Azotlu çözücü yükü testi	Dioksin için numune alımı
org. C	mg/m ³	<1	0,6	0,8
CO	mg/m ³	<1	17	19
HCl/Cl ₂	mg/m ³	<5	0,37	0,51
HBr/Br ₂	mg/m ³	<5		
SO _x	mg/m ³	<20	0,08	0,09
NO _x	mg/m ³	<80	25	26
NH ₃	mg/m ³		0,71	0,77
DeNO _x verimliliği	%	97'ye kadar	96,08	
Dioksinler	ng/m ³	<0,05		<0,001
		Garanti edilen değerler	Test için numune alımı	

Tablo 4.43: Termal atık gaz arıtımı için ulaşılabilir emisyon seviyeleri

- Yüksek ısı değerine sahip bir girdi durumunda birincil enerji tüketiminin azaltılması
- Biyolojik atık su arıtımı için uygun olmayan geri kazanılamayan sıvı atıklar ve düşük ısı değerli sulu akışlar için bertaraf seçeneği
- Emisyon pikleri yok.

Daha fazla bilgi için ayrıca bkz. Tablo 3.1, Tablo 3.2 ve Bölüm 4.3.5.18 ve 4.3.5.19.

Çapraz ortam etkileri

- Organik yüklerin atık su yoluna kayması söz konusu olmaz
- Isıl girdi düşük olduğunda daha yüksek enerji tüketimi
- Tds seviyeleri ve yakmadan kaynaklanan katı kalıntılar dikkate

alınmalıdır.sıvı atıkların birlikte yakılması durumunda:

- Biyolojik AAT'nin toksik/düşük derecede bozunabilir yüklerle daha az karşılaşması
- Sahada bertaraf, tehlikeli atıkların taşınması ihtiyacını ortadan kaldırır
- Birincil enerjinin ikamesi.

İşletim verileri

- Yaklaşık 500 kg/saat sıvı atık
- Deno_x ünitesi: 950 – 1000 °C (snr) veya scr.

Uygulanabilirlik

Termal oksidasyon, VOC'leri ve özellikle tehlikeli hava kirleticilerini yok etmek için kanıtlanmış bir yöntemdir, en yüksek verimlilikte çalışır ve proses havalandırmaları, depolama tankları, malzeme transfer işlemleri, arıtma, depolama ve bertaraf tesisleri dahil hemen hemen tüm VOC kaynakları için uygundur. Tablo 4.44'te, sınırlara/kısıtlamalara genel bir bakış sunulmaktadır.

Mevcut duruma bağlı olarak, ek seçenekler gerçekleştirilebilir:

- Azotlu bileşikler içeren düşük oksijen konsantrasyonlu egzoz gazları için iki kademeli brülör [99, D2 açıklamaları, 2005]
- Partikül giderme, örneğin ıslak elektrostatik çökeltici “WESP”, *020A,I*
- HCl veya HBr geri kazanımı (ayrıca bkz. Bölüm 4.3.5.3 ve 4.3.5.4)
- İnert başlıklı ve oksitleyici ünite ile arasında otomatik kilit olan sistemler %50 alt patlama sınırına kadar çalıştırılabilir.

	Sınırlar/kısıtlamalar
Tipik gaz akışları	90 – 86000 m ³ /s
Sıcaklık	750 – 1200 °C
Egzoz gazlarındaki VOC konsantrasyonu	<%25 alt patlama sınırı
Bekleme süreleri	0,5 – 2 saniye
Referans	[31, Avrupa Komisyonu, 2003]

Tablo 4.44: Termal egzoz gazı arıtmasının sınırlarına ve kısıtlamalarına genel bakış

093A,I örneği:

- Kirleticilerdeki değişikliklere karşı duyarsız
- Düşük destek yakıtı tüketimi, 2 g/m³ organik c'nin üzerinde ototermal
- Düşük işletme maliyetleri.

Kısıtlamalar:

Güvenlik endişeleri veya proses ekipmanlarının işlevselliği üzerindeki potansiyel olumsuz etki nedeniyle, hidrojenasyon havası gibi egzoz gazları, yüksek konsantrasyonlarda silan içeren akışlar, etilen oksit sterilizasyon havalandırması vb., bir termal oksitleyici üniteye bağlanmamalıdır [99, D2 açıklamaları, 2005].

Ekonomik boyut

Ekonomik denge mevcut duruma bağlıdır. Şekil 4.45'te genel bir bakış sunulmaktadır. Sıvı atıkların (geri kazanılamayan çözücüler) yakılması ve eş zamanlı proses buharı üretimi (birincil enerjinin ikamesi), yatırımların hızlı bir şekilde geri dönüşünü sağlayabilir [34, Schwarting, 2001]. HCl veya HBr, yanmadan sonra geri kazanılırsa organik bileşiklerle kontamine olmaz ve doğrudan pazarlanabilir.

	Ekonomik maliyet	Ekonomik fayda
Yatırım	Sermaye maliyeti	
İşlem	Destek yakıtı	Buhar üretimi
		Tasarruf edilen bertaraf etme maliyetleri
		Atık su arıtma maliyetleri
		HX geri kazanımı

Tablo 4.45: Termal atık gaz arıtmanın ekonomik maliyetlerine ve faydalarına genel bakış

Atık bertarafına taşınmasını önlemek ve gereksiz doğal gaz tüketimini önlemek için kullanılmış çözücüler bir yakma fırınında yakılır. Bu durumda doğal gaz sadece yakma fırınına gerekli sıcaklığa getirmek için kullanılır. Kullanılmış çözücülerin yanma kapasitesi, VOC konsantrasyonu için alt patlama sınırının aşılmaması gerektiği gerçeğine dayanmaktadır. Tablo 4.46'ya göre bir hesaplama yapılır [62, D1 açıklamaları, 2004].

038F sahasında, yakma fırını saatte yaklaşık 300 kg kullanılmış çözücü yakmak üzere tasarlanmıştır (yanma faktörü = 40 MJ/kg). Bu, saatte 400 m³ doğalgaz tasarrufu sağlar. Yılda 2500 ton kullanılmış çözücü yakma fırınında yakılarak yılda toplam 3300000 m³ doğal gaz tasarruf edilmektedir. Doğal gaz fiyatı olarak 0,134 EUR/m³ kullanıldığında, tasarruf tutarı yılda 440000 EUR'nin üzerindedir. Kullanılan çözücünün yakılması daha düşük işletme maliyetleri sağlar ve bu nedenle yapılan yatırımın geri ödenmesine olanak tanır. Yakma fırını ayrıca sahada ihtiyaç duyulan buharın %50'sini üretir.

Kullanılmış çözücü yakma kapasitesi	60 litre/saat
Kullanılmış çözücüler için yanma faktörü	45 MJ/kg
Yakılan kullanılmış çözücülerin yoğunluğu	0,8 kg/litre
Doğal gaz için yanma faktörü	31 MJ/m ³
Doğal gaz fiyatı	0,134 EUR/m ³
Doğal gaz tasarrufu	69 m ³ /saat
Yakıt olarak çözücü kullanarak sağlanan maliyet tasarrufu	9,25 EUR/saat

Tablo 4.46: Doğal gazın ikamesinden kaynaklanan maliyet tasarruflarının hesaplanması
Doğal gazın fiyatı istatistiklere dayanmaktadır. Seçilen değer, yıllık cirosu 25000000 m³/yıl ve faaliyeti en az 8000 saat/yıl olan kullanıcılardan alınan 2004 yılının ilk üç aya ait olan değerdir.

Uygulamanın gerekçesi

Mevzuat ve yatırımların getirisi.

Literatür referansları ve örnek tesisler

019A,I, *037A,I*, *039F* [34, Schwarting, 2001], [62, D1 açıklamaları, 2004]

4.3.5.8 Halojenli atık çözücülerin birlikte yakılması

Açıklama

Halojenli atık çözücülerin üretim proseslerinden çıkan egzoz gazları ile birlikte yakılması, dioksin/furanların düşük emisyon seviyelerini sağlamak için yanma odasında yeterli sıcaklık, kalma süreleri ve türbülans gerektirir. Bu nedenle, genellikle ≥ 1100 °C'lik yanma sıcaklıkları ve ≥ 2 saniyelik kalma süreleri uygulanır. Ayrıca, emisyon seviyeleri, sıcaklık profilinin kontrol edilmesinden (de novo oluşumunun önlenmesi) ve ardından baca gazının arıtılmasından etkilenir. Tablo 4.47’de, yakma fırınının emisyon seviyelerinde önemli bir artış olmaksızın daha düşük sıcaklıklarda ve kalma sürelerinde çalıştırılabileceğini göstermek için denemelerin yapıldığı *008A,I* örneği verilmiştir. Sonuç olarak, yakma fırını ≥ 850 °C'lik bir yanma sıcaklığında ≥ 1 saniyelik bir kalma süresi ile çalıştırılır.

008A,I		
Baca gazı arıtma	- söndürme (30 m³/saat H₂O) - yıkayıcı (pH 7 – 8 ve 30 m³/saat) - SCR (280 °C)	
Atık çözücü girdisi	500 kg/saat - izopropanol, metanol, metilen klorür karışımı 0,81 – 0,85 kg/litre yoğunluk - H₂O içeriği ağırlıkça %1 – 13 - Cl içeriği ağırlıkça %4,2 – 5,6	
Sıcaklık kontrolü	□50 °C	
	Deneme 1	Deneme 2
Numune alma zamanı	3 x 6 saat	3 x 6 saat
Yanma sıcaklığı	≥ 1200 °C	≥ 850 °C
Kalış süresi	≥ 2 saniye	≥ 1 saniye
Hacim akışı (kuru)	6500 Nm ³ /saat	9600 Nm ³ /saat
Doğal gaz tüketimi	46 – 61 m ³ /saat	75 – 79 m ³ /saat
PCDD/F (I-TEQ) ¹	0,0019 ng/m ³	0,0008 ng/m ³
PCB (toplam) ¹	0,006 eg/m ³	0,007 eg/m ³
PAH (toplam) ¹	0,078 eg/m ³	0,023 eg/m ³
¹ seviyeler Nm ³ , kuru gaz ve hacimce %11 O ₂ ile ilgilidir		
Sonuç	Analitik yöntemlerin doğruluğu ve her parametre için tespit limitleri dikkate alındığında, PCDD/F, PCB ve PAH için ortaya çıkan emisyon seviyeleri, verilen deneme koşulları altında önemli ölçüde farklılık göstermez.	

Tablo 4.47: Farklı sıcaklıklarda ve farklı kalma sürelerinde çalıştırılan bir yakma fırınından çıkan PCDD/F, PCB ve PAH seviyelerinin değerlendirilmesine ilişkin örnek

Elde edilen çevresel faydalar

- daha düşük destek yakıtı tüketimi
- daha az bakım, daha az yıpranma.

Çapraz ortam etkileri

Sorun yoktur.

İşletim verileri

Bkz. Tablo 4.47

Uygulanabilirlik

Her bir durumun kendi içinde değerlendirilmesi gerekir.

Ekonomik boyut

Daha düşük destek yakıtı tüketimi, daha düşük bakım ve daha az yıpranma sayesinde maliyet tasarrufu.

Uygulamanın gerekçesi

Bkz. Ekonomi ve Elde edilen çevresel faydalar.

Literatür referansları ve örnek tesisler

008A,I

Çapraz ortam etkileri

- Atık sudan atık gaza kısmi geçiş
- Çalıştırma ve kapatma için yakıt desteği gerekir.
- Buhar enjeksiyonu atık su miktarını artırır.

İşletim verileri

[15, Köppke, 2000]		
Sıyırıcıya atık su akışı girişi	Hacim akışı	20 m ³ /saat
	KOİ	Yaklaşık 20000 mg/litre
	BOİ ₅	Yaklaşık 14000 mg/litre
Prosesten termal oksitleyiciye atık gaz girişi		2000 m ³ /saat
AAT'ye atık su	KOİ	3500 mg/litre
Buhar tüketimi		3 ton/saat (%75 termal oksitleyicide üretilir)

Tablo 4.48: Sıyırma ve termal oksidasyon için operasyonel veriler

Uygulanabilirlik

Genellikle sıyrılabilir yüksek organik yüklerin olduğu durumlarda uygulanabilir.

Ekonomik boyut

[15, Köppke, 2000]		Yıllık maliyetler (2000)	Koşullar
İşletme maliyetleri	Sıyırma ve termal oksidasyon	1760000 EUR (3450000 DEM)	Sıyırıcıya KOİ: 20000 mg/l AAT'ye KOİ: 3500 mg/l Yoğunlaşma sıvısı: %10 – 30 H ₂ O
İşletme maliyetleri, enerji, personel ve sermaye maliyetlerini içerir			

Tablo 4.49: Sıyırma ve termal oksidasyonun birlikte kullanımı için işletme maliyetleri

- Giriş KOİ yükleri <14500 mg/l ekonomik durumu değiştirir ve biyolojik bir AAT'de tek bir arıtmayı cazip kılar
- Daha düşük konsantrasyonlara (KOİ <3500 mg/l) getirecek şekilde sıyırma, giderek daha yüksek maliyetlere yol açar
- Yoğunlaşma sıvısındaki >%30 H₂O içeriği, prosesi oto-termal olmaktan çıkarır ve destek yakıtı gerektirir
- %10'un altında H₂O içerikleri, yüksek enerji gereksinimleri nedeniyle etkisizdir.

Uygulamanın gerekçesi

Uygun maliyetli azaltma tekniği ve emisyon sınır değerleri.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[15, Köppke, 2000], *020A,I*

4.3.5.10 VOC emisyonlarının önlenmesi ve azaltılmasına yönelik strateji

Açıklama

Mevcut tesisler, aşağıdakileri içeren birleşik bir strateji izleyerek toplam VOC emisyonlarını çözücü girdisinin < %5'ine kadar azaltabilir:

- Yaygın/kaçak emisyonları önlemek/azaltmak ve azaltma gerektiren kütle akışını en aza indirmek için entegre önlemlerin adım adım uygulanması
- termal/katalitik oksidasyon veya aktif karbon adsorpsiyonu gibi yüksek seviyeli geri kazanım/azaltma tekniklerinin uygulanması
- daha küçük sahalarda özel ekipmanlarla kaynağında özel geri kazanım/azaltma tekniklerinin uygulanması ve yalnızca bir veya iki farklı dökme çözücü kullanılması.

Elde edilen çevresel faydalar

VOC emisyonlarının önlenmesi ve azaltılması.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomik boyut

Ekipman modifikasyonu ve azaltma teknikleri için ek maliyetler.

Uygulamanın gerekçesi

Bir bakım programı ve emisyon sınır değerleri.

Literatür referansları ve örnek tesisler

017A,I, *018A,I*, *019A,I*, *020A,I*, *023A,I*, *027A,I*, *028A,I*, *029A,I*, *030A,I*, *031A,I*, *032A,I*

4.3.5.11 Asetilenin geri kazanılması ve azaltılması

Açıklama

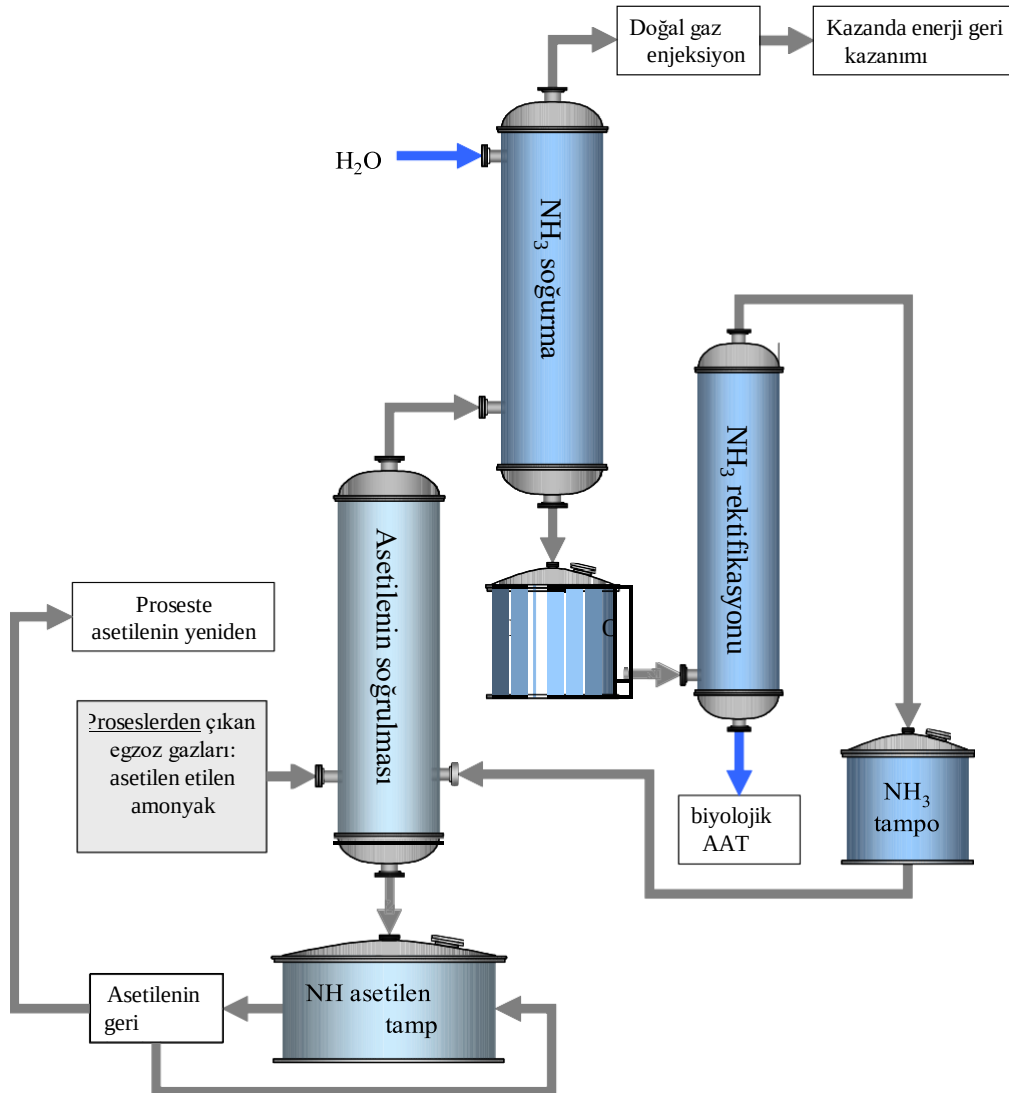
Asetilen gibi oldukça uçucu (ve tehlikeli) bileşikler toplu miktarlarında gerektiren prosesler, atık akışlarının arıtımına ilişkin olarak olağanüstü zorluk teşkil etmektedir. Verilen örnekte, asetilen reaktan olarak kullanılmakta olup farklı proses adımlarından gelen egzoz gazı akışlarında etilen ($\text{Li} - \text{C}$

$\equiv \text{C} - \text{H}$ hazırlanmasının yan ürünü) ve NH_3 (çözücülerden biri) ile beraber mevcuttur.

Proses optimizasyonundan önce asetilen denklığı aşağıdaki gibiydi:

- reaksiyonda tüketim %30
- etilen olarak kayıp %20
- asetilen olarak kayıp %50.

Optimizasyondan sonra, asetilen kaybının çoğu geri kazanılır ve Şekil 4.50'de verilen prensibe göre reaksiyona geri döndürülür. Sıvı NH_3 , egzoz gazlarından asetileni soğurmak için kullanılır ve asetilenin geri bırakılmasından sonra reaksiyon döngüsüne geri döndürülür. Kalan NH_3 başka bir aşamada suya adsorbe edilir ve kalan organik yük (esas olarak etilen) sahada buhar üretimi için enerji kaynağı olarak kullanılır. Bir $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ karışımı (yaklaşık %15 NH_3) elde edilir ve rektifikasyondan sonra proste yeniden kullanılır. Elde edilen su fraksiyonu biyolojik AAT'de arıtılır.



Şekil 4.50: Asetilen geri kazanım sistemi

Geri kazanım sisteminin büyük bir kısmı amonyağın kaynama noktasının ($-33\text{ }^{\circ}\text{C}$) altında çalıştırıldığı için çok düşük sıcaklıklar için bir soğutma sistemi kaçınılmazdır. Kullanılan soğutma ortamı, reaksiyon çözücüsü (bu durumda amonyak) ile özdeşdir. Bu nedenle, soğutma sadece kloroflorohidrokarbonlar kullanılmadan gerçekleştirilmekle kalmaz, aynı zamanda soğutma amonyağının proses amonyacı ile kazara karıştırılması, kullanılan çözücü ile özdeş olduğu için sorunlara yol açmaz. Basınç farkı, bir sızıntı durumunda, reaksiyon çözeltisine mümkün olan tek olası akışın soğutucu olacağını garanti eder. Ayrıca, güçlü amonyak kokusu sızıntı tespitini kolaylaştırır, böylece sızıntı nedeniyle kaybedilen soğutma sıvısı miktarları çok azdır.

Soğutma prosesinde kompresörler ve bir genişletici sistem kullanılır. Soğutma makinelerinin yakınlığı, sıkıştırılmış sıcak amonyağın bir ısı kaynağı olarak kullanılmasına olanak tanır. Böylece, çözünmüş asetileni uzaklaştırmak için kullanılan asetilen geri bırakma kolonu, soğutma makinelerinden gelen atık ısı ile ısıtılır. Bir soğutma kulesi tarafından yalnızca fazla ısı uzaklaştırılır ve bu, minimum miktarda soğutma suyu gerektirir.

Elde edilen çevresel faydalar

- daha az amonyak tüketimi (-%75)
- daha az asetilen tüketimi (-%50)

Çapraz ortam etkileri

- geri kazanım sistemi için enerji tüketimi
- NH_3 rektifikasyonundan kaynaklanan atık su akışı.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Her durum ayrı ayrı değerlendirilmelidir.

Örnekte, **yeni proses**, orijinal "direkt" prosesten **daha karmaşıktır**. Etkiler hem ekoloji hem de ekonomi açısından faydalıdır. Yeni tesislerin performansı, her bir proses adımının birbiriyle uyumlu olması sağlanarak optimize edilir. Bu, yalnızca farklı aşamalar için kullanılan aynı parti santralleri içinde değil, aynı zamanda kazan tesisindeki enerji kullanımı için de geçerlidir. Bu tesislerin operatörlerinin konuya ilişkin daha yüksek bir anlayış düzeyine sahip olmaları gerekir ve bu nedenle daha iyi eğitim ve öğretime ihtiyaçları vardır.

Yüksek enerjili egzoz gazları asetilen ve etilen buhar üretmek için bir proseste yakma fikri kesinlikle caziptir. Ancak, böyle bir proses düşünülmeden önce **ciddi güvenlik sorunlarının çözülmesi gerekir**. Bu örnekte, havada geniş bir konsantrasyon aralığında patlayıcı olan (alt yanıcılık sınırı hacimce %2,3, üst yanıcılık sınırı hacimce %82) ve oksijen yokluğunda bile orta derecede yüksek basınçta ayrışarak büyük miktarlarda ısı ve yüksek basınç üreten asetilenin güvenlik yönlerine özel dikkat gösterilmelidir. Araştırmalar, gaz karışımı tutuşturulduğunda bile asetilenin doğal gazla seyreltilmesiyle kendi kendine ayrışmanın bastırılabilirliğini göstermektedir. Bu örnekte kazan tesisi doğal gazla çalıştığından, egzoz gazının yanması için bu prensip kullanılmaktadır. Üretim tesisinden çıkan egzoz gazları, soğurucudan geçtikten sonra doğal gaz enjeksiyonu ile %40'a seyreltilir; daha sonra kazan tesisi tarafından ihtiyaç duyulan basınç değerine ulaşana kadar sıkıştırılırlar. Ayrıca üretim tesisinin kendisi, bir alev tutucu sistemi ile yakma tesisinden ayrılmıştır.

Ekonomik boyut

Geri kazanımın ekonomik faydaları.

Uygulamanın gerekçesi

Daha yüksek verimlilikler, maliyet avantajları ve çevresel faydalar.

Literatür referansları ve örnek tesisler

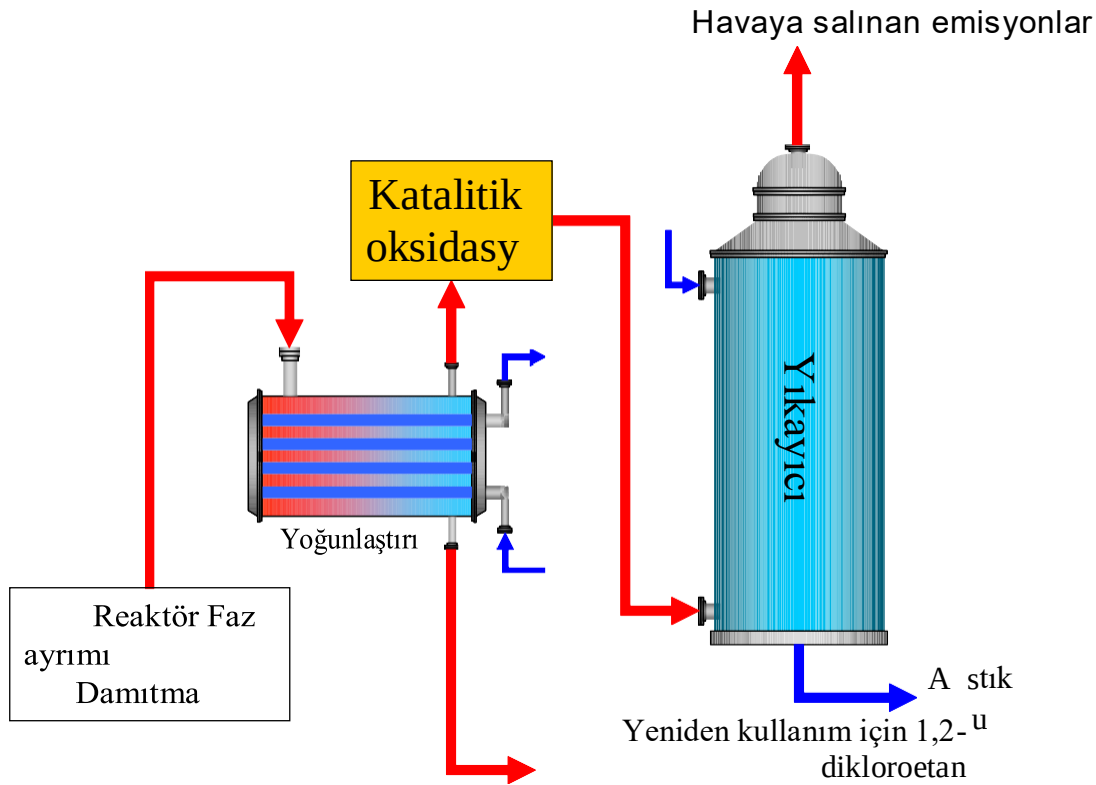
[9, Christ, 1999], *014V,I*

4.3.5.12 1,2-dikloroetanin katalitik oksidasyonu

Açıklama

069B sahasında bir kesikli proses/operasyon prosesinde, reaksiyon ortağı ve çözücü olarak 1,2-dikloroetan kullanılmaktadır. Reaktörden, sıvı-sıvı faz ayırımından ve özellikle damıtma aşamasından çıkan egzoz gazları, R45 (kansere neden olabilir) risk ibaresi ile sınıflandırılan 1,2-dikloroetan içerir.

Bu nedenle 1,2-dikloroetan emisyonunu düşük bir seviyeye indirmek için yüksek seviyeli bir arıtma tekniği olarak katalitik oksidasyon seçilmiştir. Şekil 4.51'de *069B* sahasına ilişkin örnek gösterilmektedir. Katalitik oksitleyici, üretim binasının çatısındaki bir kaba yerleştirilir ve sistemin çalıştırılmasından sonra ototermal olarak çalışır. Katalitik oksitleyici tesis işletim sisteminin içinde yer almaktadır ve ek personel gerektirmez.



Şekil 4.51: 1,2-dikloroetan içeren bir egzoz gazının katalitik oksidasyonu

Elde edilen çevresel faydalar

Tablo 4.50'de, *069B* örneği için elde edilen emisyon seviyeleri gösterilmektedir.

	Emisyon seviyesi	
	mg/m ³	g/saat
1,2-dikloroetan	teyit edilmemiştir!	

Tablo 4.50: 1,2-dikloroetan için ulaşılan emisyon seviyesi

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

- hacim akışı: yaklaşık 400 m³/saat
- çalışma sıcaklığına ulaşıldıktan sonra ototermal çalışma.

Uygulanabilirlik

Geniş çapta uygulanabilir. Diğer örnekler:

- *042A,I*: Katalitik oksidasyon
- *043A,I*: Vinil klorürün (R45: kansere neden olabilir) katalitik oksidasyonu
- *043A,I*: Merkaptanların katalitik oksidasyonu
- *055A,I*: Katalitik oksidasyon (üretim binası 1, ototermal)
- *055A,I*: Katalitik oksidasyon (üretim binası 2, ototermal)

Ekonomik boyut

Toplam yatırım maliyetleri (*069B*, 2004): 1500000 EUR

Uygulamanın gerekçesi

Tehlikeli kirletici.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[91, Serr, 2004], *069B*, *042A,I*, *043A,I*, *055A,I*

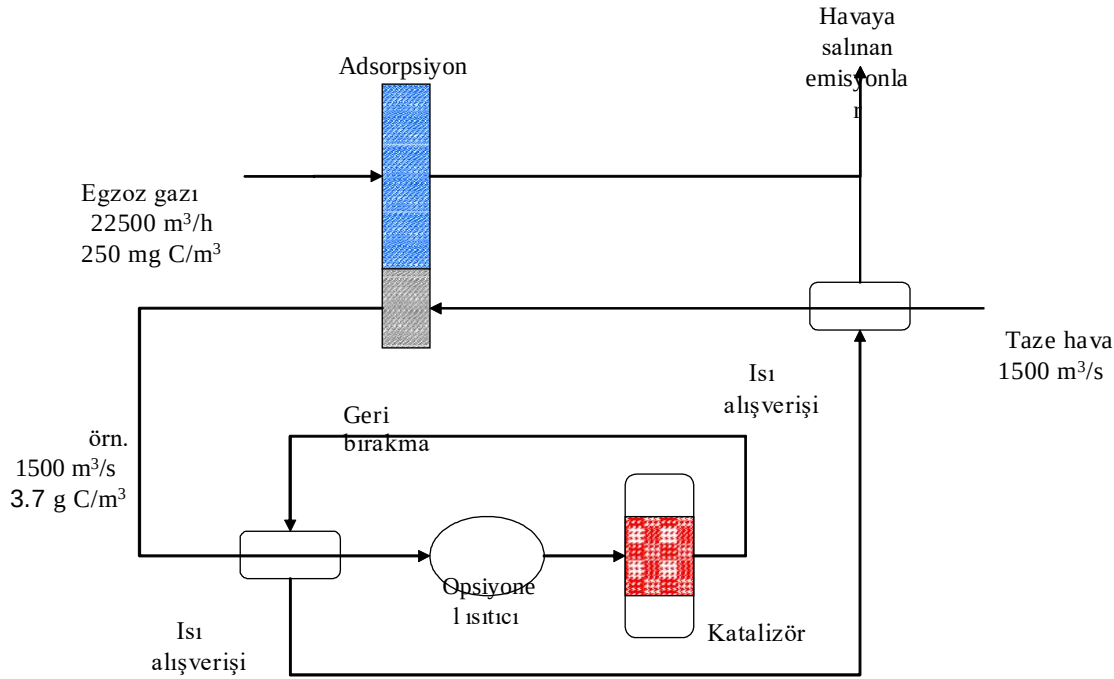
4.3.5.13 VOC'lerin birleşik konsantrasyonu ve katalitik oksidasyonu

Açıklama

Düşük/değişken VOC konsantrasyonlarına sahip yüksek hacimli egzoz havası akışları, VOC'leri katalitik oksidasyondan (veya yoğunlaştırmadan) önce konsantre eden bir teknikle arıtılabilir.

Şekil 4.52'de bu teknik gösterilmektedir: Egzoz gazı, VOC'leri 10 ila 120 °C sıcaklık aralığında tutabilen adsorber (sürekli dönen bir petek yapısı veya bir dizi dolgulu yatak) içinden yönlendirilir. Adsorbanların yaklaşık %80 ila 95'i herhangi bir zamanda yüklenmektedir. Adsorbanların kalan yaklaşık %5 ila %20'si, daha önce adsorbe edilen bileşikleri geri bırakmak için sıcak hava ile ısıtılmakta, bu da yüksek VOC konsantrasyonuna sahip bir gaz akışına neden olmaktadır. Gaz akışı daha sonra VOC'lerin oksitlendiği (veya alternatif olarak konsantre VOC'lerin yoğunlaştırma yoluyla geri kazanılabileceği) bir katalizörden geçirilir. Hava, katalizörden geçerken ısıtılır (VOC'lerin oksidasyonu nedeniyle); bu ısı, ısı alışverişi ile geri kazanılabilir ve gaz akışının ısıtılmasında kullanılabilir.

Birçok uygulamada, katalizör adsorbe ediciye entegre edilebilir (katalitik kaplama), böylece adsorbe edilen VOC'ler diğeri bırakılır bırakılmaz oksitlenir.



Şekil 4.52: VOC'lerin birleşik konsantrasyonu ve katalitik oksidasyonu

Elde edilen çevresel faydalar

- VOC'lerin egzoz gazı akışlarından uzaklaştırılması
- Düşük Enerji Tüketimi (Termal Oksidasyon, Reküperatif Termal Oksidasyon Veya Katalitik Oksidasyon İle İlgili Tüketimden 5 İla 30 Kat Daha Düşük). Destek Yakıtı Olmadan Sürekli Çalışma Genellikle Mümkündür
- Gece/Hafta Sonları Ön Veya Bekleme Modunda Isıtmaya Gerek Yoktur
- Düşük Basınç Kaybı, Dolayısıyla Havalandırma İçin Daha Az Enerji Gereksinimi.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

- 10 ila 1000 mg/m³ VOC konsantrasyonları
- 120 °C'ye kadar egzoz gazı sıcaklıkları kabul edilebilir
- adsorban yanıcı değildir ve 500 °C'ye kadar termal olarak kararlıdır
- az basınç kaybı
- ekipmanlar için düşük alan gereksinimleri.

Uygulanabilirlik

Parti bazında konsantrasyon pikleri adsorbe edici tarafından otomatik olarak dengelendiğinden, değişen/değişken VOC konsantrasyonları içeren egzoz gazı akışlarına uygulanabilir. 10 ila yaklaşık 1000 mg/m³ konsantrasyonlardaki çok çeşitli çözücüler için uygundur (örneğin toluen, ksilen, MIBK, MEK, stiren ve glikol). Adsorbe edici, yaklaşık 120 °C'lik egzoz gazı sıcaklığına kadar çalışır.

Ekonomik boyut

- Düşük ısıtma gereksinimleri nedeniyle düşük işletme maliyetleri
- Azaltma ekipmanlarının yoğunlaştırılmış kullanımı, dolayısıyla optimize edilmiş (daha küçük) yerleşim.

Uygulamanın gerekçeleri

Bkz. Ekonomik boyut.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[95, Up-To-Date Umwelttechnik AG, 2005, 96, Up-To-Date Umwelttechnik AG, 2005],
104X, *105X*

4.3.5.14 Termal olmayan egzoz gazlarının arıtılması

	Yoğunlaştırma	Kriyojenik yoğunlaştırma	Islak yıkama	Adsorpsiyon	Biyolojik filtreleme
Açıklama	Sıcaklığı çiy noktasının altına düşürerek gaz akışlarındaki çözücü buharlarının (VOC'ler) ortadan kaldırılması	Sıcaklığı çiy noktasının altına düşürerek gaz akışlarındaki çözücü buharlarının (VOC'ler) ortadan kaldırılması	Birbiriyle temas halinde olan bir çözücü gaz ve bir çözücü arasında kütle transferi (soğurma)	Adsorbe edilebilir bir gaz ile katı bir yüzey arasında kütle transferi	Mikroorganizmalar tarafından filtre yatağında bozunma
Elde edilen çevresel faydalar	- malzeme geri kazanımı mümkündür - akış yönünde azaltmaya giden kütle akışında azalma	- malzeme geri kazanımı mümkündür %99'a varan VOC azaltma performansı (duruma bağlı olarak)	- kirleticilere bağlı olarak malzeme geri kazanımı mümkündür - inorganik bileşikler ve suda yüksek oranda çözücü VOC'ler (örneğin alkoller) için %99'a varan azaltma performansı - HCl için ulaşılabilir değer <1 mg/m³ ve fosfor klorürler için 2 – 5 mg/m³tür [62, D1 açıklamaları, 2004]	performans, ilgili bileşiğin adsorpsiyon özelliğine bağlıdır, VOC'ler için %95'e kadar azaltma	performans, ilgili VOC'nin biyolojik bozunabilirliğine bağlıdır
İşletim verileri	<u>Yoğunlaşma sıcaklıkları:</u> - buz ile 2 °C'ye kadar - farklı tuzlu su türleri ile -60 °C'ye kadar	<u>Yoğunlaşma sıcaklıkları:</u> kriyojenik türlerde (sıvı azot) -120 °C'ye kadar	<u>Olağan yıkayıcı ortamı:</u> - water - asit - alkali - polar olmayan VOC'ler için polietilen glikol eterler (PEG)	Genellikle hat dışı yatağın buharla değiştirilmesi ve rejenerasyonu ile iki yataklı düzenek, aşım için izleme	
Çapraz ortam etkileri	enerji talebi	- yüksek enerji talebi - elde edilen çözücülerin geri kazanılması/bertaraf edilmesi gerekir	kirletici yüklerinin sulu yıkama ortamı olan atık su yoluna kayması	- rejenerasyonun buharla gerçekleştirilmesi durumunda kirletici yüklerin atık su yoluna kayması, ek arıtma/bertaraf gerekebilir - geri dönüştürülen aktif karbonun bertaraf edilmesi gerekir	

	Yoğunlaştırma	Kriyojenik yoğunlaştırma	Islak yıkama	Adsorpsiyon	Biyolojik filtreleme
Uygunabilirlik	Buzlu veya tuzlu sulu tip yoğunlaştırıcılar, normalde kaynağa geri besleme yapan ve doğrudan VOC kaynaklarına bağlı standart ekipmanlardır. Akış yönünde ek arıtma gerekli olabilir	- düşük akış hızlarıyla sınırlı (<1000 m³/saat) - gaz akışındaki suyla ilgili kısıtlamalar	+ inorganik bileşikler için yaygın olarak uygulanabilir - polar VOC'ler için sınırlı uygulanabilirlik - polar olmayan veya halojenli VOC'ler için uygulanamaz + polar olmayan VOC'ler için PEG uygulanır	+ kuru tek bileşenli hava akışları ile kanıtlanmış teknoloji - çok amaçlı çalışma için sınırlı uygulanabilirlik (nem, daha yüksek moleküler ağırlıklı bileşikler)	• koku kontrolü • kolayca bozunabilir organik akışların kontrolü
Ekonomik boyut	• düşük sermaye maliyetleri • düşük işletme maliyetleri				
Gerekçe	• malzeme geri kazanımı • akış yönünde kullanılan azaltma tekniklerin yükünün azaltılması	• malzeme geri kazanımı, egzoz gazı akışlarının son arıtımı	• egzoz gazı akışlarının son arıtımı, malzeme geri kazanımı	• egzoz gazı akışlarının son arıtımı, malzeme geri kazanımı	• egzoz gazı akışlarının son arıtımı
Referanslar	[31, Avrupa Komisyonu, 2003, 36, Moretti, 2002], [63, Short, 2004], *020A,I*				

4.3.5.15 Termal olmayan plazmanın indüksiyonu ve VOC'lerin katalitik oksidasyonu**Açıklama**

Teknik iki aşamadan oluşur: İlk olarak, kirletici molekülleri, bir uyarma odası içinde birkaç bin voltluk güçlü bir elektriksel alternatif alan ile uyarılır. Gaz moleküllerinin uyarılmış durumu, teorik olarak, gaz sıcaklığında fiilen önemli bir değişiklik olmaksızın birkaç bin santigrat derecelik bir ısıtmaya (termal olmayan plazma olarak adlandırılır) karşılık gelir. İkinci aşamada gaz, uyarılmış moleküllerin tamamen oksitlendiği bir heterojen katalizörden geçirilir. Her iki aşama da oda sıcaklığında veya egzoz gazının fiili sıcaklığında çalıştırılır.

Elde edilen çevresel faydalar

- VOC'lerin egzoz gazı akışlarından uzaklaştırılması
- ısı enerjisinin eklenmesi/çıkarılması gerekmediği için yüksek enerji verimliliği
- etkili koku giderme.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

- 20 m³/saatten birkaç yüz bin m³/saate kadar hacimsel akışlar
- Oda sıcaklığında veya egzoz gazının fiili sıcaklığında çalıştırılır
- Uyarma amaçlı enerji tüketimi, her bir m³ arıtılan egzoz gaz başına 0,5 – 3 watt saattir; kesin enerji tüketimi kirleticiye ve konsantrasyona bağlıdır.

Uygulanabilirlik

Ana uygulamalar koku ve dumanın giderilmesi, besleme havasının temizlenmesi, çözücü yüklerinin yaklaşık 100 mg/m³'e kadar verimli bir şekilde sterilizasyonu ve ortadan kaldırılmasına yöneliktir. Bu teknik, konsantrasyondaki değişikliklere veya egzoz gazının bileşimindeki değişikliklere duyarlı değildir.

015D,I,O,B örneği: Biyolojik bir AAT'nin havalandırmasından kaynaklanan kokunun giderilmesi.

Ekonomik boyut

- Özellikle küçük ila ortalama konsantrasyonlar için ekonomiktir
- Bakım için düşük harcama
- Düşük enerji gereksinimleri nedeniyle düşük işletme maliyetleri.

Uygulamanın gerekçeleri

Bkz. Ekonomik boyut.

Literatür referansları ve örnek tesisler

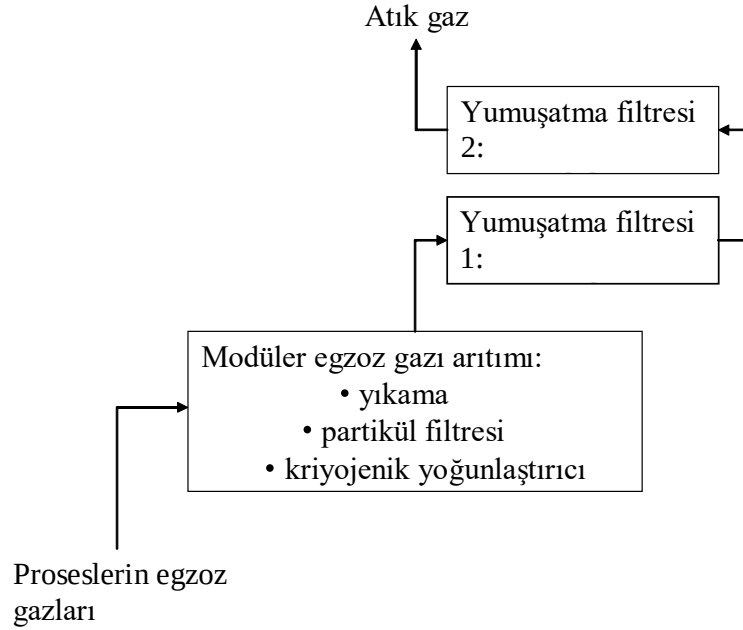
015D,I,O,B, [97, Up-To-Date Umwelttechnik AG, 2005], [98, Up-To-Date Umwelttechnik AG, 2005]

4.3.5.16 Emisyon konsantrasyonu piklerinin en aza indirilmesi

Açıklama

Kesikli proseslerin karakteristik bir özelliği, egzoz gazlarının kirletici yükü ve hacim akışındaki değişikliklerdir. Bu değişiklikler, geri kazanım ve azaltma tekniklerinin uygulanması bakımından zorluk teşkil eder ve sıklıkla istenmeyen emisyon konsantrasyonu piklerine yol açar. Pik konsantrasyonlar daha yüksek çevresel etkilere neden olabilir.

Bu etkiler, Şekil 4.53'te gösterildiği gibi adsorpsiyon yumuşatma filtrelerinin uygulanmasıyla en aza indirilebilir.



Şekil 4.53: Emisyon konsantrasyonu piklerinin yumuşatılması

Elde edilen çevresel faydalar

Emisyon konsantrasyonu piklerinin en aza indirilmesi.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

055A,I örneği:

- 1200 kg Zeocat PZ-2400
- 960 kg kil Alümina A
- sıcaklık aralığı -30 ila 200 °C.

Uygulanabilirlik

Oranı genellikle ortalama ve pik konsantrasyonlar arasında optimize etmek üzere uygulanabilir.

Ekonomik boyut

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın gerekçesi

- Pik emisyon konsantrasyonlarından kaynaklanan çevresel etkinin en aza indirilmesi
- Konsantrasyon limitlerine uygunluk, güvenlik hususları [99, D2 açıklamaları, 2005].

Literatür referansları ve örnek tesisler

[91, Serr, 2004], *055A,I*

4.3.5.17 Modüler bir egzoz gazı arıtma düzeneğinin yönetimi

Açıklama

Münferit durumlarda, çok amaçlı bir sahada bir ana azaltma sisteminin uygulanması tatmin edici olmayan durumlara yol açar. Örnekler arasında şunlar yer alır: Polar olmayan VOC'ler için bir gaz yıkayıcı sisteminin düşük performansı veya yüksek destek yakıtı tüketimi durumunda bir termal oksitleyicinin düşük enerji verimliliği. Ana neden, çok amaçlı bir sahadaki egzoz gazı akışlarının ne sürekli ne de düzenli olarak meydana gelmesi ve ayrıca kirleticiler, hacim akışı, konsantrasyon ve yükleme açısından farklılık göstermesidir.

Modüler bir egzoz gazı arıtma düzeneği, çok amaçlı bir tesisin işletim modunu çok daha iyi yansıtabilir ve bir yönetim sistemi, üretim ile azaltma sistemlerinin işletimi arasında yüksek düzeyde bir koordinasyon sağlayabilir. Bu, sistemin sürekli optimizasyonunu ve temel parametreleri içerir. Temel geri kazanma/azaltma araç kutusu şunları içerir:

- Suyla veya uygun olduğunda diğer ortamlarla (örneğin naoh, H_2SO_4 , $nahso_3$) yıkama
- Uygun sıcaklıklarda çalışan yoğunlaştırıcılar
- Uygun bir yerleşim düzeni içinde aktif karbon adsorpsiyonu.

Bu optimizasyon ayrıca, mevcut geri kazanım/azaltma kapasitesinin daha yoğunlaştırılmış bir şekilde kullanılmasını sağlayacak şekilde akış veya pik yüklerin birikmesinden kaçınarak geri kazanım/azaltma tekniklerinin girdilerinin eşitlenmesini de içerir.

Ana bileşenler şunlardır:

- (1) emisyon neden olan işlemleri ve bunların kronolojik sırasını belirlemek ve analiz etmek
- (2) kaynaktan hacim akışlarını ve yükleri azaltmak için önlemler almak
- (3) ilgili işlemlerden kaynaklanan kalan hacim akışlarını göz önünde bulundurmak
- (4) kirleticilerin fiziko-kimyasal özelliklerini dikkate almak (örneğin doygunluk konsantrasyonları, adsorpsiyon özellikleri)
- (5) operasyonel bir "emisyon sınır seviyesi" belirlemek (bkz. Tablo 4.51)
- (6) operasyonel seçenekleri içeren uygun azaltma modüllerinden birini veya birkaçını seçmek
- (7) bu prosedürü olası üretim durumları için optimize etmek.

Azaltma modüllerinin seçiminde bazı temel kurallar uygulanır:

- İnorganik bileşikler yıkama ile arıtılır
- Polar organik bileşiklerin arıtımı yıkamayı içerir
- $50 m^3$ /saatten düşük tüm hacim akışlarına en az bir yoğunlaştırıcı aşaması uygulanır
- VOC emisyonu kütle akışlarının Tablo 4.51'de verilen değerleri aşması durumunda aktif karbon adsorpsiyonu eklenir.

Sistemin sürekli optimizasyonu düzenli izleme gerektirir.

Elde edilen çevresel faydalar

Modüler düzenek, mevcut üretim durumu için günlük geri kazanma/azaltma çözümü sağlar. Çoğu durumda, sahada termal oksidasyonu sağlamak için maliyetlerden ve enerji tüketiminden kaçınmak mümkündür.

Ayrıca, modüler düzenek, kaynaktan hacim akışlarını ve yükleri azaltmak amacıyla prosese entegre olası tüm önlemleri uygulamak için motivasyon yaratır.

- Azaltma kapasitesinin yoğunlaştırılmış kullanımıyla prosese entegre önlemlerin teşvik edilmesi
- Verimsiz olan bağımsız azaltma çözümlerinden kaçınılması.

Geri kazanım/azaltım tekniklerinin yönetimi ve seçimi için kullanılan emisyon seviyeleri, operasyonel “emisyon sınır seviyesinin” %100'üne karşılık gelir ve Tablo 4.51'de verilmiştir. Deneyimler şunu göstermektedir:

- Ortalama emisyon seviyesi, operasyonel “emisyon sınır seviyesinin” yaklaşık %40'ıdır
- Maksimum emisyon pikleri, operasyonel “emisyon sınır seviyesinin” %200'üne kadar gerçekleşir.

Parametre		Operasyonel kütle akışı	
toplam organik C	kg/saat	<0,25	
Metanol		<0,25	
Etanol		<0,25	
2-propanol		<0,25	
Asetik asit		<0,25	
Etil asetat		<0,25	
Toluen		<0,25	
1,1,1-trikloroetan		<0,25	
1,1-dikloroetan		<0,25	
Tetrakloroetilen		<0,050	
Metilen klorür		<0,050	
NO ₂ olarak NO _x		<0,5	
SO ₂ olarak SO _x		<0,1	
HCl		<0,01	
NH ₃		<0,01	
Partiküller		<0,1	
Cl ₂	g/saat	<5	Kanserojen
H ₂ S		<1	
HBr		<1	
HCN		<1	
Benzen		<1,25	
1,2-dikloroetan		<1,25	
Trikloroeten		<1,25	
Bromoetan		<1,25	
Akrilnitril		<0,75	
Etilenoksit		<0,75	
Benzo(a)piren		<0,075	
Ni ve bileşikleri		<0,75	
As ve bileşikleri (AsH ₃ 'süz)		<0,075	
Cd ve bileşikleri		<0,075	
AsH ₃		<1,25	
Siyanürler (kolayca çözünür)		<2,5	Partiküller
Cu – bileşikleri		<2,5	
Pb – bileşikleri		<1,25	
Ni – bileşikleri		<1,25	
Hg – bileşikleri		<0,125	
Tl – bileşikleri		<0,125	

Tablo 4.51: Modüler bir azaltma düzeneği için ulaşılabilir emisyon değerleri

Çapraz ortam etkileri

- Azaltma tekniklerinin çapraz ortam etkileri
- Operasyonel bir “emisyon sınır seviyesinin” ayarlanması nedeniyle daha yüksek emisyonlar.

İşletim verileri

Tablo 4.51'de verilen kütle akışları, kaynakların dikkate alınması ve azaltma modüllerinin seçimi için temel parametreleri de temsil eder.

Uygulanabilirlik

Modüler azaltma düzeneği, verimli termal/katalitik oksidasyonu sağlamak için VOC yüklerinin ve hacim akışlarının yeterince yüksek olmadığı çok amaçlı/çok ürünlü sahalarda uygulanabilir.

Yüksek derecede uçucu bileşiklerin (örneğin bütan, etilen) pik emisyonlarının kısa sürelerle idare edilmesi gerektiğinde zorluklar ortaya çıkar.

Ekonomik boyut

Azaltma tekniklerinin maliyetlerinin yanı sıra, yönetim sisteminin uygulama ve bakım maliyetlerinin de dikkate alınması gerekir.

Hataların önlenmesine ilişkin maliyetler (örneğin otomasyon ekipmanları) [99, D2 açıklamaları, 2005].

Uygulamanın gerekçesi

Emisyon sınır değerleri ve termal/katalitik oksidasyonun uygulanmaması.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[54, Verfahrens u. Umwelttechnik Kirchner, 2004] *059B,I*

4.3.5.18 VOC arıtma yönteminin seçimi ve emisyon seviyeleri

Açıklama

Bir VOC arıtma tekniğinin seçimi, çok amaçlı bir sahada çok önemli bir görevdir. Egzoz gazlarındaki VOC'lerin geri kazanımı/azaltılması için proses yoğunlaştırıcılarının yanı sıra olağan “araç kutusu” şunları içerir:

- yıkama (genellikle su ile)
- kriyojenik yoğunlaştırma
- aktif karbon adsorpsiyonu
- katalitik oksidasyon
- termal oksidasyon/yakma.

Daha karmaşık arıtma tekniğine geçiş, ya tesis boyutunun (daha karmaşık bir tesiste daha yüksek esnekliğe ihtiyaç olduğunu gösterir) ya da gerçek ulaşılabilir emisyon seviyesinin artırılması nedeniyle uygulanır. Bu adımdan kaçınma seçenekleri arasında, hacim akışında bir azalma veya kapasitenin (örneğin yıkama veya aktif karbon adsorpsiyonu kapasitesi) artırılması ve/veya daha düşük yoğunlaşma sıcaklıkları yer alır. Tablo 4.52’de, daha sonra termal oksitleyicilerle değiştirilen gaz yıkayıcıların örnekleri gösterilmektedir.

	Konsantrasyon	Hacim akışı	Kütle akışı
	mg C/m ³	m ³ /saat	kg C/saat
Yıkayıcı a	38 – 53	5000	0,2 – 0,3
Yıkayıcı b	37 – 177	5300	0,2 – 1
Yıkayıcı c	100	10000	1
Yıkayıcı d	124 – 228	5400	0,7 – 1,2

Tablo 4.52: Daha sonra termal oksidasyon ile değiştirilen gaz yıkayıcılardan çıkan VOC emisyon seviyeleri için örnekler

Egzoz gazı yüksek oranda uçucu veya toksik malzeme (örneğin asetilen (bkz. Bölüm 4.3.5.11) veya 1,2-dikloroetan (bkz. Bölüm 4.3.5.12) içeriyorsa, daha karmaşık bir arıtma tekniğinin kullanılması gerekir.

Şekil 4.54 ve Şekil 4.55’te, noktasal kaynaklardan yayılan toplam organik C için konsantrasyon ve kütle akışı değerleri gösterilmektedir (veriler Tablo 3.1 ve Tablo 3.2’den alınmıştır). Çok amaçlı bir sahada atık gaz emisyonlarındaki düşük toplam organik C konsantrasyonları otomatik olarak düşük emisyonlar olacağı anlamına gelmez (ayrıca bkz. Tablo 4.53). Gerçek hacim akışları önemli ölçüde değişiklik gösterdiğinden, emisyon seviyeleri yalnızca kg/saat ($\equiv$ konsantrasyon x hacim akışı) cinsinden anlaşılabilir. Örneğin:

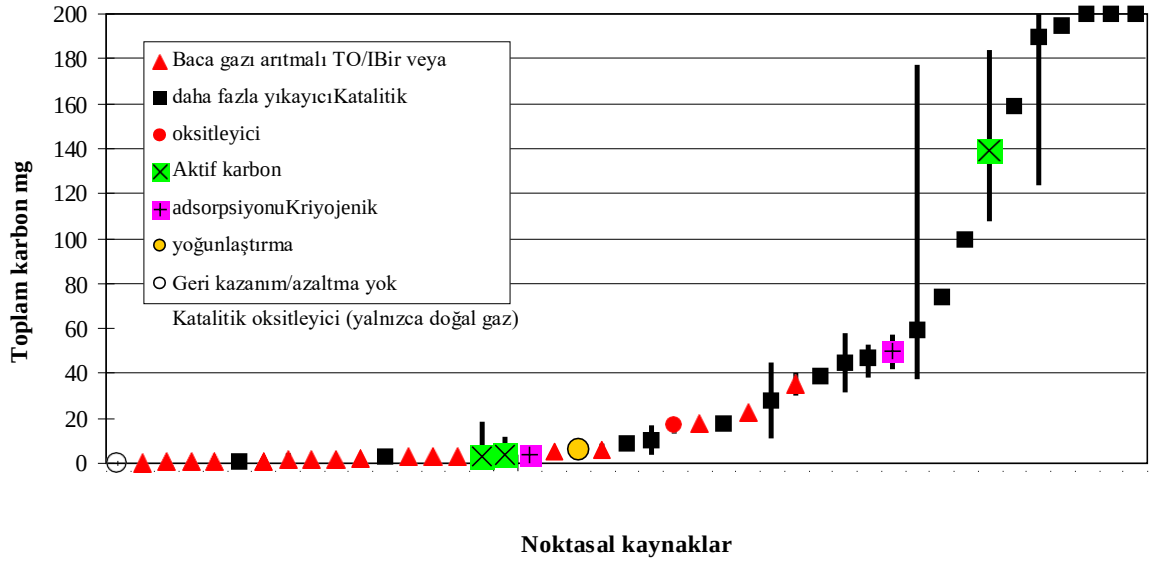
- yıkayıcılar: 50 – 38000 m³/saat
- termal oksitleyici/yakma fırınları: 400 – 45000 m³/saat

Bu, ek miktarların işlendiği durumlarda "seyreltmenin" meydana geldiğini gösterir. Örneğin:

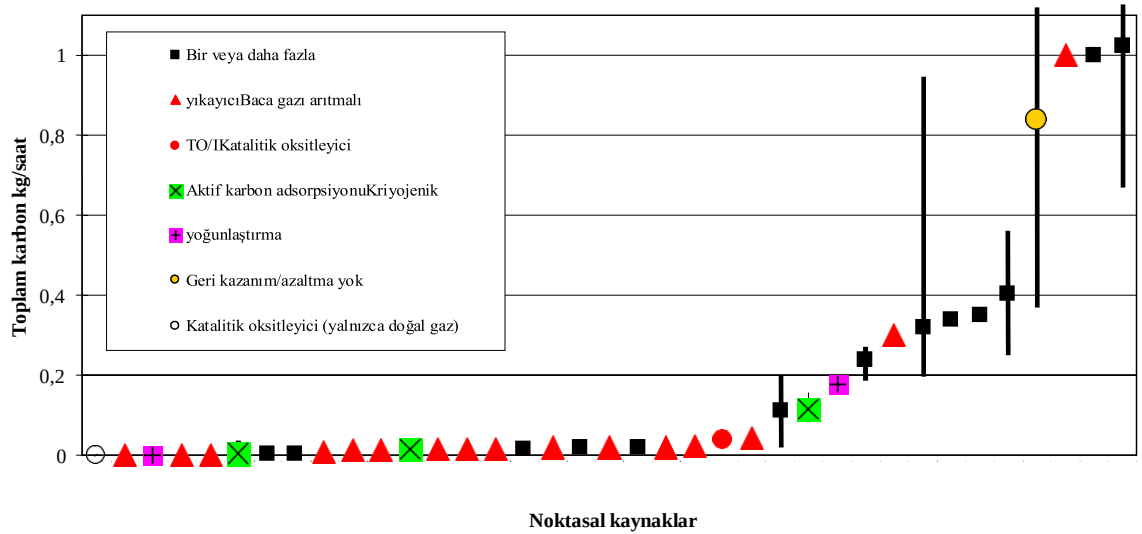
- Bina havalandırmasının bir ana yıkayıcıya bağlandığı durumlarda
- Bir oksitleyicide yanmayı sağlamak (oksijen ihtiyacı) veya özellikle patlama risklerini en aza indirmek (alt patlama sınırının altında tutmak) için egzoz gazlarının hava ile karıştırıldığı durumlarda.

	Konsantrasyon	Hacim akışı	Kütle akışı
	mg C/m ³	m ³ /saat	kg C/saat
Yıkayıcı 1	279	57	0,016
Yıkayıcı 2	9	38000	0,34
TO 1	0,8	20000	0,016
TO 2	35	8600	0,3

Tablo 4.53: Noktasal kaynaklardan çıkan VOC konsantrasyonları ve kütle akışları için örnekler



Şekil 4.54: OFC noktasal kaynaklarından çıkan VOC emisyonlarının konsantrasyon değerleri "Noktasal kaynak" ifadesi, bildirilen bir emisyon verileri seti ilgilidir. Birkaç veri setinin aynı tesise veya hatta tesis içindeki aynı emisyon noktasına ait olması, ancak farklı çalışma koşullarını yansıtmaları mümkündür. TO/I, termal oksitleyici veya yakma fırını anlamına gelir. 200 mg/m³'ten yüksek konsantrasyon değerleri basitçe 200 mg/m³ olarak gösterilir; dikey çubuklar maksimum ve minimum değerlerdir. Sunulan veriler Tablo 3.1'den alınmıştır.



Şekil 4.55: OFC noktasal kaynaklarından çıkan VOC emisyonlarının kütle akışı değerleri "Noktasal kaynak" ifadesi, bildirilen bir emisyon verileri seti ilgilidir. Birkaç veri setinin aynı tesise veya hatta tesis içindeki aynı emisyon noktasına ait olması, ancak farklı çalışma koşullarını yansıtmaları mümkündür. TO/I, termal oksitleyici veya yakma fırını anlamına gelir. Dikey çubuklar maksimum ve minimum değerlerdir. Sunulan veriler Tablo 3.2'den alınmıştır.

Elde edilen çevresel faydalar

- tekniklerin seçimine ve emisyon seviyelerine genel bakış.

Çapraz ortam etkileri

Uygulanan geri kazanım/azaltma tekniklerinin çapraz ortam etkileri:

- Yıkama atık su akışları oluşturur
- Aktif karbon adsorpsiyonu, atık su akışı oluşturarak karbonun geri bırakılmasını veya yüklü karbonun bertaraf edilmesini gerektirir
- Kriyojenik yoğunlaştırma soğutma için enerji gerektirir
- Katalitik veya termal oksidasyon, destek yakıtı gerektirir.

Bu nedenle, daha karmaşık bir arıtma tekniğine geçiş, genellikle çapraz ortam etkilerini artıracaktır. Katalitik/termal oksidasyon için aşağıdaki durumlarda küçük çapraz ortam etkileri meydana gelir:

- Destek yakıtı yerine kullanılmış çözücülerin kullanılması
- Ototermal çalışmanın mümkün olması
- Veya buhar üretimi için enerjinin geri kazanılabilir olması.

İşletim verileri

Arıtma tekniklerinin işletim verileri.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomik boyut

Olağan “araç kutusu” olarak sunulan teknikler, OFC sektörlerinde yaygın olarak uygulanmaktadır. Daha karmaşık (ve daha maliyetli) bir tekniğe geçiş genellikle tesis boyutunun artırılması eşlik eder. Tablo 4.54’te, uzaklaştırılan her bir ton VOC başına maliyet tahminleri verilmiştir [60, SICOS, 2003]. N₂ inert gaz şebekesini beslemek için kullanılıyorsa, kriyojenik yoğunlaştırma maliyetleri çok daha düşüktür [99, D2 açıklamaları, 2005].

Maliyetler		Uzaklaştırılan her bir ton VOC başına EUR
Yatırım	Üretim ekipmanları	38000
	Gaz toplama sistemi	1400 – 12000
	Asit gazlarının termal oksidasyonu ve arıtımı	6000
	Kriyojenik yoğunlaştırma	1600 – 29000
	Sıvı atığın termal oksidasyonu ve birlikte yakılması	500
İşlem	Asit gazlarının termal oksidasyonu ve arıtımı	600
	Kriyojenik yoğunlaştırma	300 – 1600
	Sıvı atığın termal oksidasyonu ve birlikte yakılması	100
	Ölçümler	400
Yıllık toplam	Üretim ekipmanları	5500
	Gaz toplama sistemi	200 – 1800
	Asit gazlarının termal oksidasyonu ve arıtımı	1500
	Kriyojenik yoğunlaştırma	600 – 5800
	Sıvı atığın termal oksidasyonu ve birlikte yakılması	200

Tablo 4.54: Uzaklaştırılan her bir ton VOC başına maliyet tahmini [60, SICOS, 2003]

Uygulamanın gerekçesi

Bir OFC sahasında geri kazanım/azaltma tekniğinin seçimi çok önemlidir.

Literatür referansları ve örnek tesisler

Bkz. Tablo 3.1 ve Tablo 3.2'deki referans tesisler [60, SICOS, 2003]

4.3.5.19 NO_x geri kazanım, azaltma ve emisyon seviyeleri

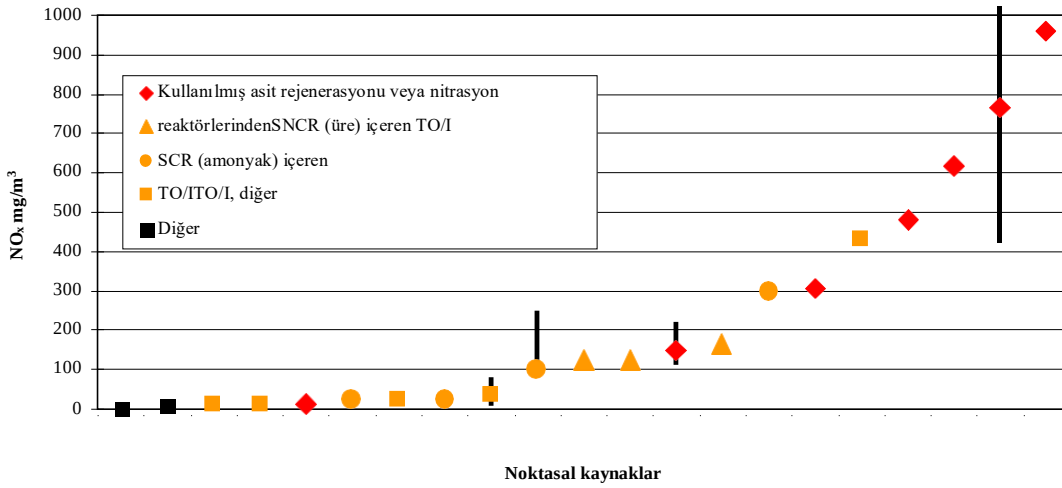
Açıklama

OFC sahalarında NO_x içeren başlıca egzoz gazı kaynakları şunlardır:

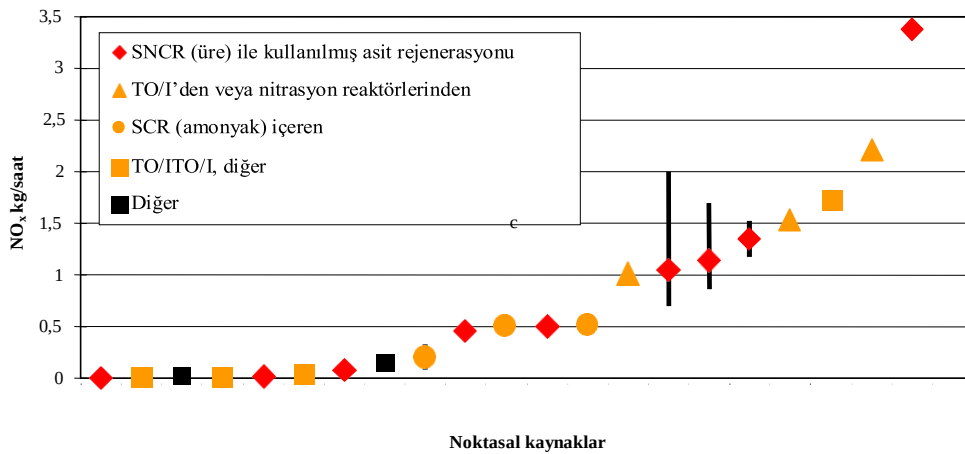
- Kimyasal prosesler (örneğin nitrasyonlar)
- Egzoz gazlarının termal oksidasyonu/yakılması (azot içeren asetonitril gibi organik bileşiklerin veya havadan gelen N₂'nin termal oksidasyonu)

Nitrasyonların yoğun olarak gerçekleştirildiği sahalarda (örneğin patlayıcı imalatı), kullanılan asitlerin geri kazanımı güçlü bir NO_x kaynağıdır. Kimyasal proseslerden kaynaklanan NO_x içeren birçok egzoz gazı VOC de içerir ve bir DeNO_x ünitesi ile donatılmış bir termal oksitleyicide/yakma fırınında arıtılabilir (sahada mevcutsa). Diğer bir seçenek ise oksitleyicinin iki aşamalı yanma sistemi olarak tasarlanmasıdır [99, D2 açıklamaları, 2005].

Sıklıkla kullanılan konsantrasyon birimi ppm (ml/m³), aşağıdaki eşitlik kullanılarak kütle konsantrasyonuna (mg/m³) dönüştürülebilir: 1 ppm = 1,88 mg/m³ (101,3 kPa ve 298 Kelvin'de ve ideal gaz davranışına göre monomerik NO₂). Kural olarak, konsantrasyon 200 ppm'den (370 mg/m³) az ise NO_x deşarjı renksizdir [6, Ullmann, 2001].



Şekil 4.56: Noktasal kaynaklardan çıkan NO_x emisyonlarının konsantrasyon değerleri



Şekil 4.57: Noktasal kaynaklardan çıkan NO_x emisyonlarının kütle akışı değerleri

"Noktasal kaynak" ifadesi, bildirilen bir emisyon verileri seti ilgilidir. Birkaç veri setinin aynı tesise veya hatta tesis içindeki aynı emisyon noktasına ait olması, ancak farklı çalışma koşullarını yansıtmaları mümkündür. TO/I, termal oksitleyici veya yakma fırını anlamına gelir. Dikey çubuklar maksimum ve minimum değerlerdir.

a) Termal oksidasyon/yakma kaynaklı NO_x

Baca gazlarındaki termal oksidasyondan kaynaklanan NO_x seviyeleri, esas olarak yanma sıcaklığına ve ayrıca azot içeren bileşiklerin girdisine bağlıdır. Örneğin *019A,I* sahasında, 1150 °C'lik bir sıcaklıkta yaklaşık 650 mg/m³'lük NO_x seviyeleri meydana gelir ve daha sonra yaklaşık %96 verimlilikle SCR tarafından azaltılır.

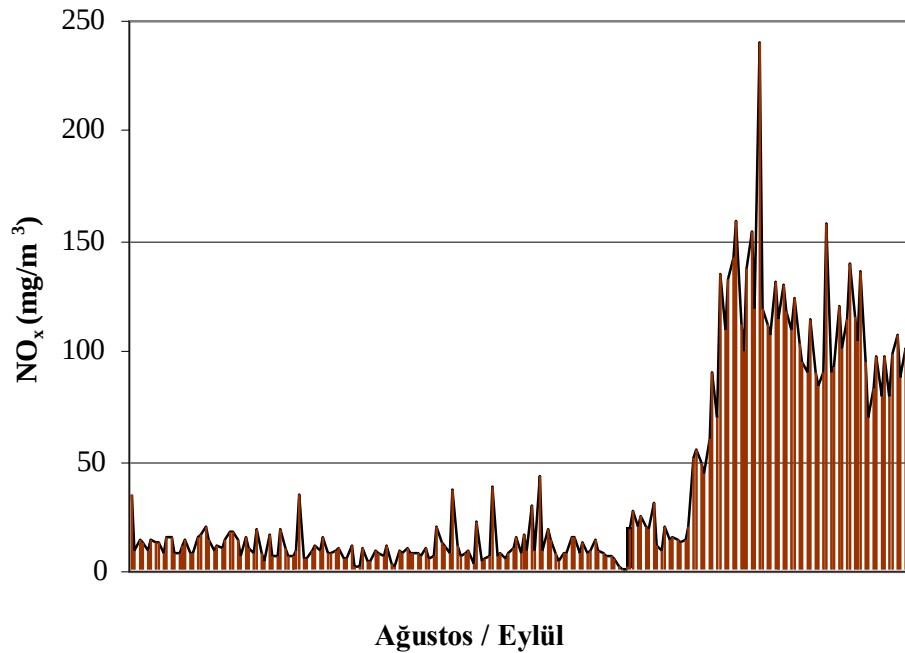
	Konsantrasyon ¹	Kütle akışı ¹	Hacim akışı ¹	Sıcaklık	DeNO _x
	mg/m ³	kg/saat	m ³ /saat		
010A,B,D,I,X	38	0,018	473	830 °C	
059B,I	13	0,045	3460		
019A,I (1)	25 (CO: 17)	0,5	20000	1150 °C	SCR (NH ₃)
019A,I (2)	26	0,52	20000	1150 °C	SCR (NH ₃)
107I,X	100	0,1 – 0,3	1200		SCR (NH ₃)
037A,I	126	1,01	8015	1100 °C	SNCR (üre)
020A,I	124 (CO: 2,5)	1,53	12338	1150 °C	SNCR (üre)
106A,I (2)	430	1,72	4000	980 °C	hayır
001A,I (2)	164	2,21	13475		SNCR (üre)
114A,I	300	13,4	45000	900 – 1000 °C	hayır

¹ Seviyeler NO₂ olarak ifade edilmiştir ve kuru gaz, Nm³ ve hacimce %11 O₂ ile ilgilidir.

Tablo 4.55: Termal oksitleyicilerden/yakma fırınlarından kaynaklanan NO_x emisyonları

Daha yüksek yanma sıcaklıklarının kullanıldığı veya egzoz gazlarının azotlu bileşikler içerdiği durumlarda, NO_x emisyonu seviyesini azaltmak için indirgeme eş değeri olarak NH₃ veya üre kullanılarak SCR veya SNCR uygulanır. NH₃ veya üre, sürekli beslenen bir ham madde olmanın aksine ihtiyaca bağlı olarak dozlanır. DeNO_x ünitesinden önce bir NO_x analizörü yer alır ve ham değeri ölçer; diğer analizör ise çıkıştan sonra yer alır. PLC iki değeri karşılaştırır ve üreyi buna göre dozlar. Şekil 4.58'de,

020A,I sahasında NO_x ayar noktasını 50'den 150 mg/m³'e değiştirerek farklı üre dozlamasının etkisi gösterilmektedir. Tablo 4.56'da ilgili üre tüketimi gösterilmektedir.



Şekil 4.58: *020A,I* sahasında SNCR için değiştirilen NO_x ayar noktasının etkisi

	Üre dozajı	NO _x ayar noktası	
2000	20 t	50 mg/m ³	
2001	17,9 t	150 mg/m ³	
2002	17 t		
2003	18 t		Sahada asetonitril kullanımı artmıştır
Üre fiyatı yaklaşık 170 EUR/ton (2003)			

Tablo 4.56: NO_x için ayarlanan değere göre bir SNCR'nin üre tüketimi

b) Kimyasal proseslerden kaynaklanan NO_x: Nitrasyonlar ve kullanılmış asitlerin geri kazanılması

Bildirilen NO_x emisyonları arasında en yüksek değerler, alkollerin nitrasyonu (örneğin nitroselüloz (NC) veya nitroglikol (NG)) ve kullanılmış sülfürik/nitrik asitlerin geri kazanımının gerçekleştirildiği üretim sahaları tarafından bildirilmektedir. Tablo 4.57'de, NC imalatından ve kullanılmış asitlerin geri kazanımından sağlanan veriler yer almaktadır. Özellikle yüksek NO_x seviyeleri, konsantre HNO₃ kullanımının yan reaksiyon olarak organik bileşiklerin oksidasyonuna neden olduğu durumlarda meydana gelir [99, D2 açıklamaları, 2005].

	NO _x emisyon seviyesi ¹		Hacim akışı m ³ /s	Geri kazanım sistemi	Baskın üretim	Asit geri kazanımı
	kg/saat	mg/m ³				
062E	0,069	480	145	Yok	NG	
026E	1,2 – 1,5	4000'ye kadar			NC	
044E	3,38	615	5500	6 x H ₂ O	NC	
063E	0,7 – 2,0	425 – 1098	1650 – 1820	4 x H ₂ O	NC	
098E	0,87 – 1,69	113 – 220	7700	3 x H ₂ O 1 x H ₂ O ₂	NC	2300 kg/s
¹ Seviyeler NO ₂ olarak ifade edilmiştir ve kuru gaz ve Nm ³ ile ilgilidir.						

Tablo 4.57: Nitrasyon ve kullanılan asitlerin geri kazanımından kaynaklanan NO_x emisyon verileri

HNO₃'ün geri kazanımı, soğurma kademeleri ile gerçekleştirilir. Soğurma verimliliği, soğurma basıncına, aşama sayısına ve sıcaklığa bağlıdır. Aşamalar arasındaki gazın sıcaklığı özellikle önemlidir çünkü tüm soğurma prosesi için sınırlayıcı parametre olan oksidasyonun ilerleyişi gazın sıcaklığına bağlıdır [6, Ullmann, 2001]. Bu nedenle, en yüksek verimlilik, son soğurma aşamasında H₂O₂ ile yıkama uygulamasıyla elde edilir (ayrıca bkz. Bölüm 4.3.5.1).

Elde edilen çevresel faydalar

Daha düşük NO_x emisyonları ve verimli geri kazanım.

Çapraz ortam etkileri

Su, enerji ve kimyasal tüketimi.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomik boyut

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın gerekçesi

Daha düşük emisyon seviyeleri ve verimli geri kazanım

Literatür referansları ve örnek tesisler

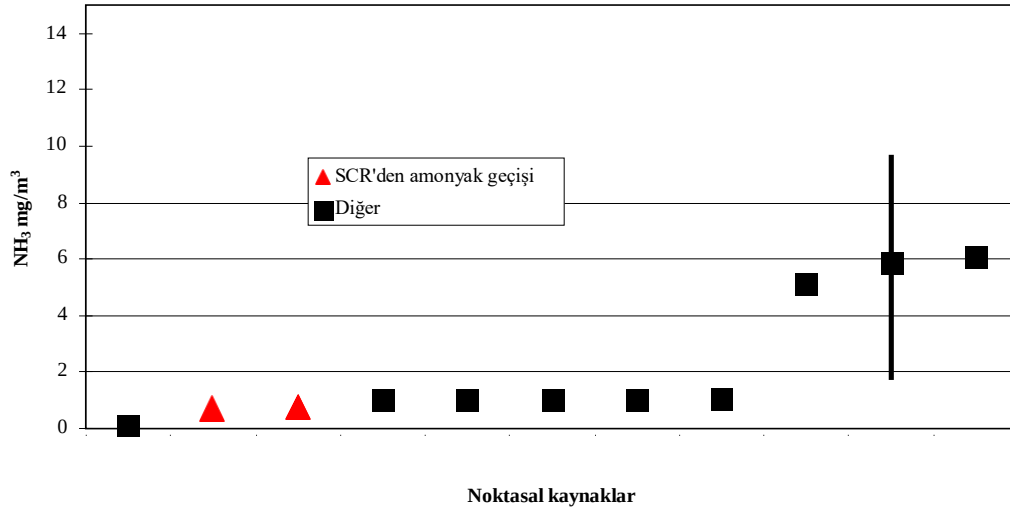
Bkz. Tablo 4.57'deki referans tesisler.

4.3.5.20 Egzoz gazlarındaki NH₃'ün yıkanması ve ilgili emisyon seviyeleri

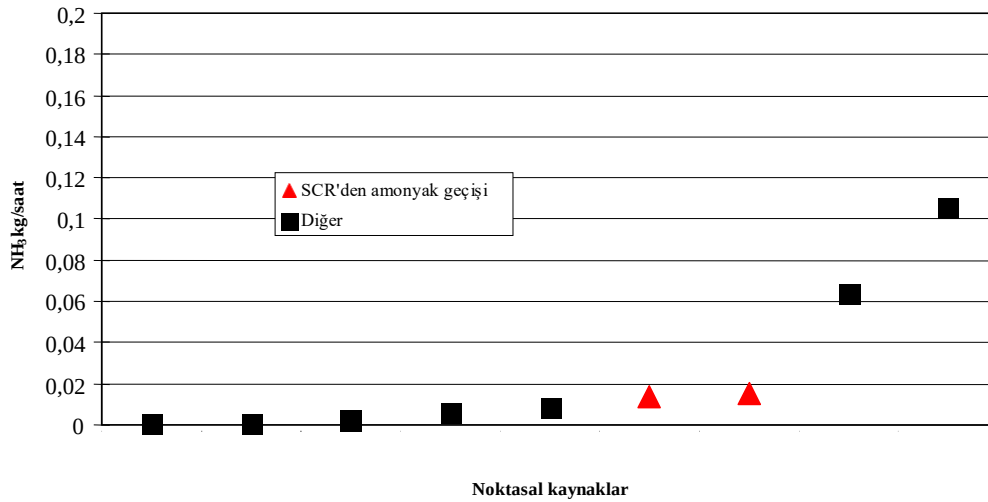
Açıklama

Şekil 4.59 ve Şekil 4.60'ta, noktasal kaynaklardan çıkan NH₃ emisyon değerleri (konsantrasyonlar ve kütle akışları) gösterilmektedir (dikey çubuklar maksimum ve minimum değerleri temsil eder). Sunulan veriler Tablo 3.1 ve Tablo 3.2'den alınmıştır. Elde edilen veriler aşağıdaki özellikleri göstermektedir:

- Farklı yıkama ortamlarına (örneğin H₂O, asit) sahip bir veya daha fazla yıkayıcının emisyonları
- NH₃ için tüm emisyon konsantrasyonları 10 mg/m³'ten düşüktür
- NH₃ için tüm emisyon kütle akışları 0,11 kg/saatten düşüktür.



Şekil 4.59: Noktasal kaynaklardan çıkan NH₃ emisyonları için konsantrasyon değerleri



Şekil 4.60: Noktasal kaynaklardan çıkan NH₃ emisyonlarının kütle akışı değerleri

"Noktasal kaynak" ifadesi, bildirilen bir emisyon verileri seti ilgilidir. Birkaç veri setinin aynı tesise veya hatta tesis içindeki aynı emisyon noktasına ait olması, ancak farklı çalışma koşullarını yansıtmaları mümkündür; dikey çubuklar maksimum ve minimum değerlerdir.

Elde edilen çevresel faydalar

Egzoz gazlarından NH₃'ün uzaklaştırılması ve daha düşük emisyon seviyeleri.

Çapraz ortam etkileri

Su ve kimyasal tüketimi.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir. Yıkayıcılar standart donanımdır.

Ekonomik boyut

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın gerekçesi

NH₃ emisyon seviyeleri.

Literatür referansları ve örnek tesisler

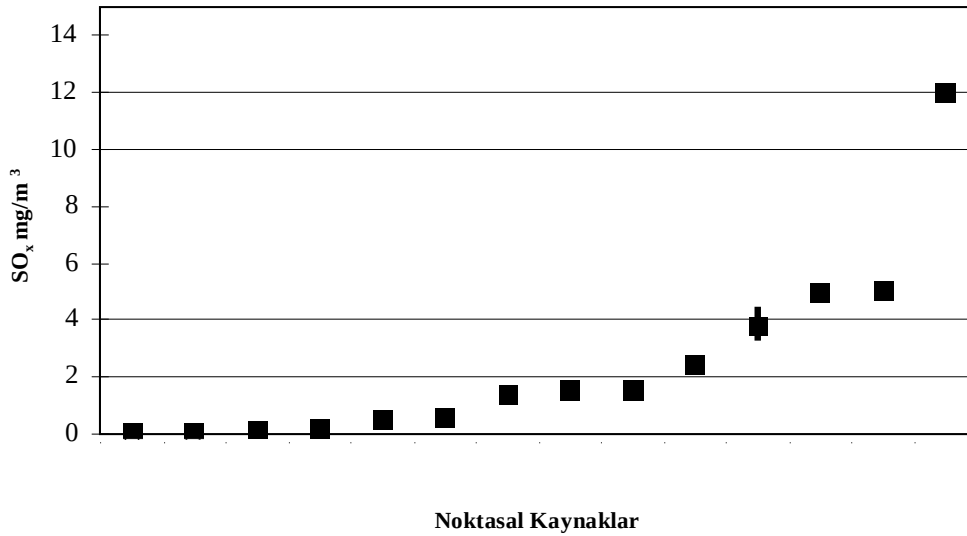
Tüm referans tesisler yıkama uygulamaktadır.

4.3.5.21 Egzoz gazlarındaki SO_x'in yıkanması ve ilgili emisyon seviyeleri

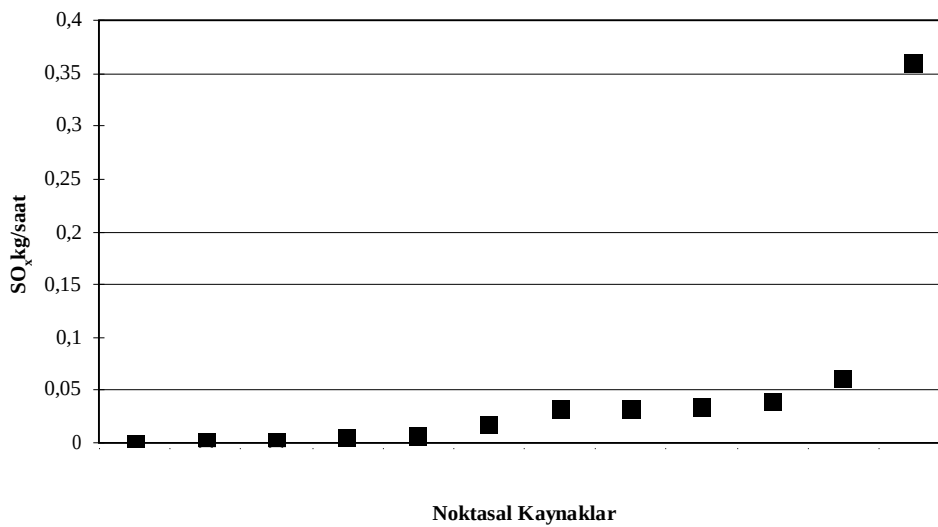
Açıklama

Şekil 4.61 ve Şekil 4.62'de, noktasal kaynaklardan çıkan SO_x emisyon seviyeleri (konsantrasyonlar ve kütle akışları) gösterilmektedir. Sunulan veriler Tablo 3.1 ve Tablo 3.2'den alınmıştır. Elde edilen veriler aşağıdaki özellikleri göstermektedir:

- Farklı yıkama ortamlarına (örneğin H₂O, naoh) sahip bir veya daha fazla yıkayıcının emisyonları
- Sadece 15 mg/m³'in altındaki konsantrasyon değerleri bildirilir
- Sadece 0,4 kg/saatin altındaki kütle akışları bildirilir
- Yüksek kütle akışları yüksek konsantrasyon seviyelerine aittir
- *001A,I(1)* sahasındaki 82 mg/m³'lük uç değer, kaynağın değiştirilmiş olması nedeniyle grafiğe dahil edilmemiştir.



Şekil 4.61: Noktasal kaynaklardan çıkan SO_x emisyonlarının konsantrasyon değerleri



Şekil 4.62: Noktasal kaynaklardan çıkan SO_x emisyonlarının kütle akışı değerleri
"Noktasal kaynak" ifadesi, bildirilen bir emisyon verileri seti ilgilidir. Birkaç veri setinin aynı tesise veya hatta tesis içindeki aynı emisyon noktasına ait olması, ancak farklı çalışma koşullarını yansıtmaları mümkündür; dikey çubuklar maksimum ve minimum değerlerdir.

Elde edilen çevresel faydalar

Egzoz gazlarından SO_x'in uzaklaştırılması ve daha düşük emisyon seviyeleri.

Çapraz ortam etkileri

Su ve kimyasal tüketimi.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir. Yıkayıcılar standart donanımdır.

Ekonomik boyut

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın gerekçesi

SO_x emisyon seviyeleri.

Literatür referansları ve örnek tesisler

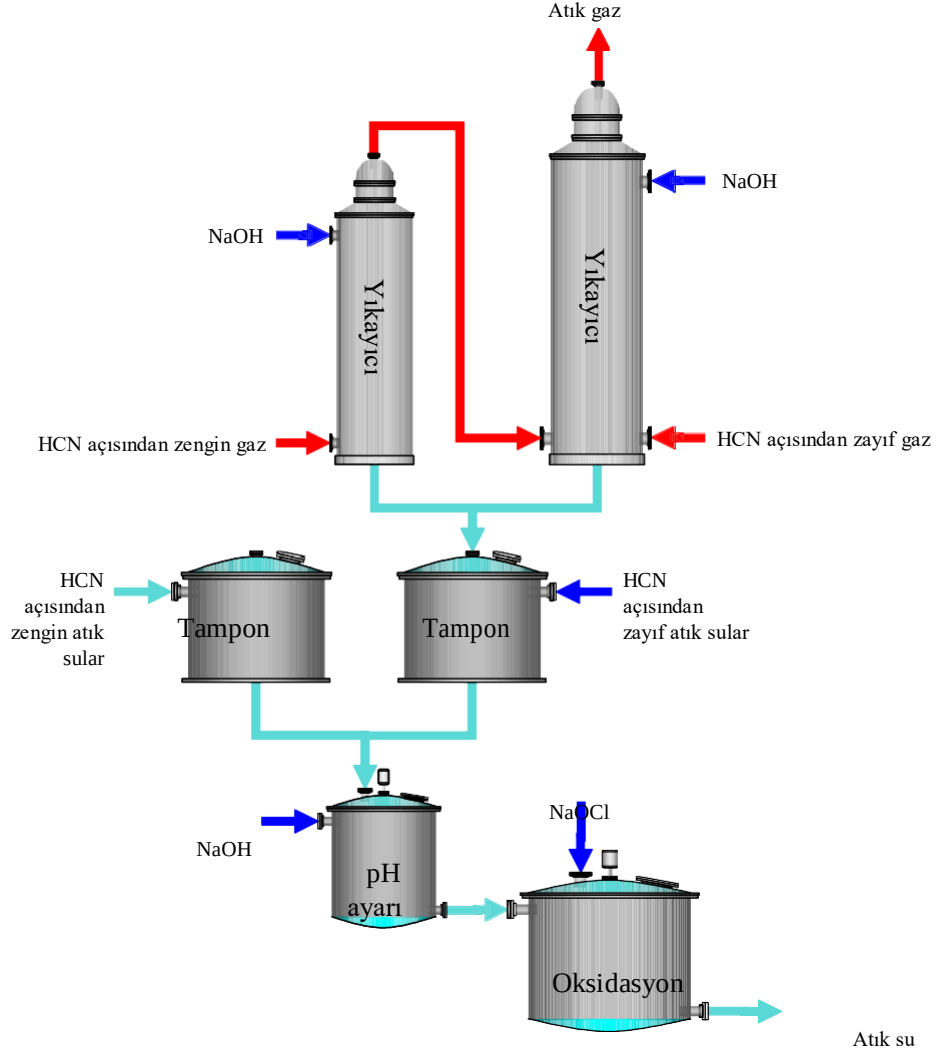
Tüm referans tesisler yıkama uygulamaktadır.

4.3.6 Serbest siyanürlerin yok edilmesi

4.3.6.1 Serbest siyanürlerin NaOCl ile yok edilmesi

Açıklama

Toksik etkilerinden dolayı siyanürler, zengin ve zayıf egzoz gazı/atık su akışlarından, Şekil 4.65'te *023A,I* sahasındaki ünite 1 için gösterildiği gibi yıkama, pH ayarlaması ve oksidatif yıkım kullanılarak uzaklaştırılır. Ünite 2'de ikinci bir yıkayıcı ve bir tampon tankı yer almamaktadır. Son adımda, CNO^- soda ile CO_2 ve N_2 'ye dönüştürülür.



Şekil 4.65: Siyanürlerin yok edilmesi

Elde edilen çevresel faydalar

- HCN/CN'nin egzoz gazlarından ve atık su akışlarından uzaklaştırılması
- elde edilen emisyon değerleri (Tablo 4.58):

		Konsantrasyon	Kütle akışı	Referans
Ünite 1	Egzoz gazı	0,9 mg/m ³	3,2 g/saat	*023A,I*
	atık su akışları	Tespit sınırının altında		
Ünite 2	Egzoz gazı	1,0 mg/m ³	2,0 g/saat	
	atık su akışları	Tespit sınırının altında		

Tablo 4.58: Siyanürlerin yok edilmesinden sonra elde edilen emisyon değerleri

Çapraz ortam etkileri

- Arıtma kimyasalları tüketimi
- Enerji tüketimi
- Atık sularda daha fazla tuz yükü
- AOX oluşumu potansiyeli.

İşletim verileri

		Ünite 1	Ünite 2	Referans
Arıtma kapasitesi	HCN açısından zengin gaz	50 m ³ /saat 16 kg/saat HCN 320 g/m ³ HCN	2000 m ³ /saat 40 kg/saat HCN 20 g/m ³ HCN	*023A,I*
	HCN açısından zayıf gaz	3500 m ³ Eser miktarlarda HCN		
	Oksidasyon	85 kg NaCN/parti	30 kg NaCN/parti	
Genel verimlilikler	%99,99			

Tablo 4.59: Siyanürlerin yok edilmesine ilişkin operasyonel veriler

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir. Yüksek KOİ yüklerine sahip atık su akışlarında siyanür bulunduğu durumlarda, organik yüklerin ortadan kaldırılmasına yönelik oksidatif ön arıtma seçenekleri, siyanür imhası içinde uygulanabilir (örneğin O₂ ile ıslak oksitleme, ayrıca bkz. Bölüm 4.3.7.4).

Diğer organik bileşikler (örneğin alkoller) bunun engelleyebilir [62, D1 açıklamaları,

2004]. Alternatif olarak, organik siyanürler HCHO ile yok edilebilir [62, D1

açıklamaları, 2004].

Benzer bir düzenek, havaya salınan emisyonlar için aşağıdaki elde edilen seviye (*024A,I*) ile fosgen giderimi için kullanılır:

- <0,5 g/saat kütle akışında <0,04 mg/m³.

Ekonomik boyut

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın gerekçesi

Atık gazlardan ve atık sulardan toksik bileşiklerin uzaklaştırılması

Literatür referansları ve örnek tesisler

023A,I, *024A,I*

4.3.6.2 H₂O₂ ile serbest siyanürlerin yok edilmesi

Açıklama

Toksik etkileri nedeniyle siyanür, NaOH çözeltisinin kullanıldığı bir yıkayıcıyla hava akışından uzaklaştırılır. Çözelti bir tampon kabı ile yıkayıcı arasında dolaşıma sokulur. Çözeltiden düzenli olarak numune alınır ve eğer serbest OH⁻ içeriği hava akışından HCN'nin soğrulması için çok düşükse çözelti değiştirilir.

Ardından ham madde ikamesi için siyanür çözeltisi diğer CN⁻ bakımından zengin atık su akışlarıyla yeniden koşullandırılır. İşlemi terk eden atık su akışı düşük CN⁻ içeriğine sahiptir. Kalan siyanür, pH ayarlama ve H₂O₂ ile oksidatif yıkım yoluyla, düşük CN⁻ içeriğine sahip atık su akışlarıyla birlikte imha edilir.

Elde edilen çevresel faydalar

- HCN/CN⁻'nin egzoz gazlarından uzaklaştırılması
- elde edilen emisyon değerleri (bkz. Tablo 4.60)
- atık su akışlarının yeniden kullanımı
- AOX oluşmaz
- kontamine olmuş katı kalıntı oluşmaz.

Çapraz ortam etkileri

- enerji ve kimyasal tüketimi
- H₂O₂ kullanımından kaynaklanan güvenlik hususları.

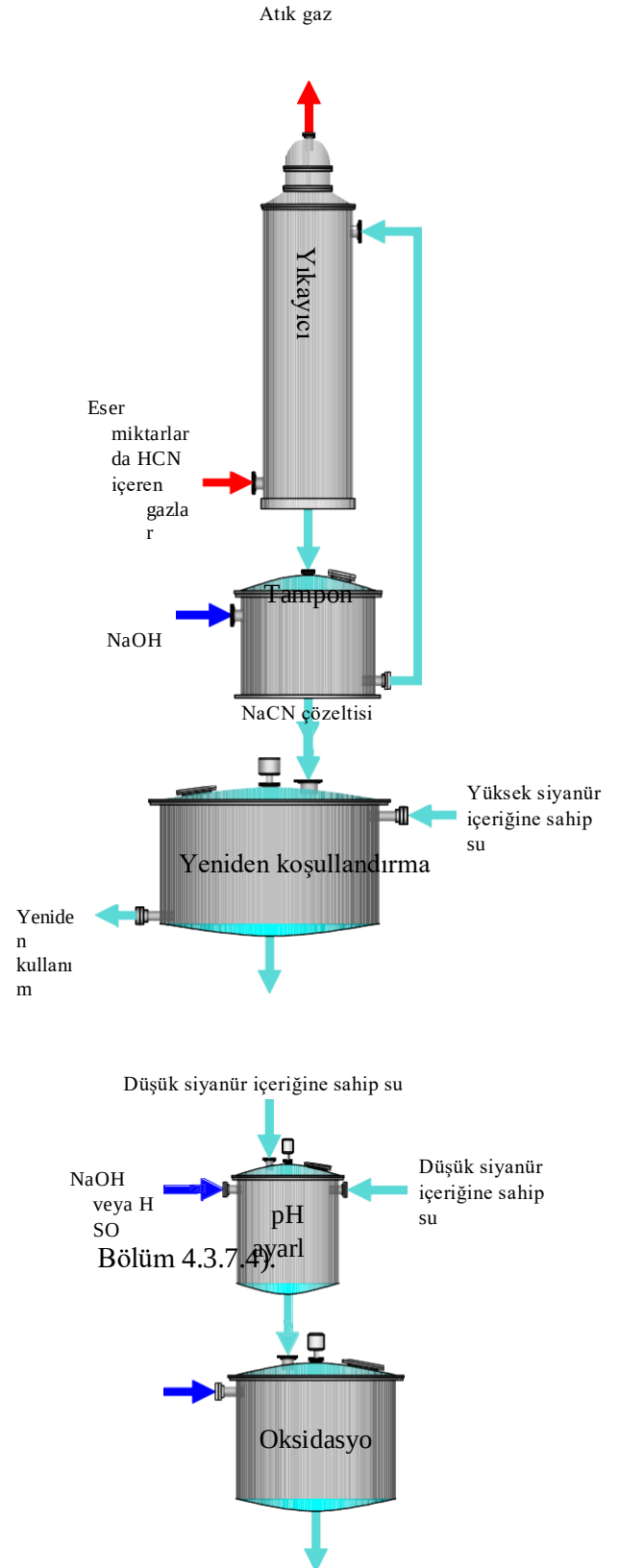
İşletim verileri

Arıtma kapasitesi ve verimliliği için bkz. Tablo 4.61.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Yüksek KOİ yüklerine sahip atık su akışlarında siyanür bulunduğu durumlarda, organik yüklerin ortadan kaldırılmasına yönelik oksidatif ön arıtma seçenekleri, siyanür imhası içinde uygulanabilir (örneğin O₂ ile ıslak oksitleme, ayrıca bkz.





Atık su

Şekil 4.66: H₂O₂ ile siyanürlerin yok edilmesi

Alternatif örnekler:

097I sahasında, 50000 mg/l'ye kadar siyanür içeren atık su akışları, <1 mg/l seviyelerine ulaşmak için hidroliz (örneğin 180 °C'ye ısıtma) ile arıtılır. Daha düşük siyanür içerikli (5000 mg/l'ye kadar) atık su akışları, <0,03 mg/l seviyelerine ulaşmak için H₂O₂ ile arıtılır.

036L sahasında, siyanür içeren proses atık suları alkali (pH = 11) ve formaldehit ile reaksiyon uygulanarak arıtılır. Elde edilen siyanhidrin, uyarlanmış bir biyolojik AAT'ye beslenir ve bozunabilir özelliktedir. İzlemede serbest CN değeri 30 mg/l'nin üzerinde bulunursa, ön arıtma tekrarlanır.

	Konsantrasyon	Kütle akışı	Referans
Egzoz gazı	1 mg/m ³	3 g/saat	[62, D1 açıklamaları, 2004]
Atık su akışları	1,1 mg/l	2,3 g/saat	

Tablo 4.60: Siyanürlerin yok edilmesinden sonra elde edilen emisyon değerleri

			Referans
Arıtma kapasitesi	Gaz akışı	3400 m ³ /saat 50 mg/m ³ HCN	[62, D1 açıklamaları, 2004]
	yüksek CN ⁻ konsantrasyonu içeren atık su	1 m ³ /saat %5 CN ⁻	
	düşük siyanür içerikli atık su	15 m ³ /saat 700 mg/m ³ HCN	
Genel verimlilik	%99,9		

Tablo 4.61: H₂O₂ ile siyanürlerin yok edilmesine ilişkin işletme verileri

Ekonomik boyut

Atık su arıtma maliyetlerinin azaltılması.

Uygulamanın gerekçesi

Toksik bileşiklerin egzoz gazlarından ve atık su akışlarından uzaklaştırılması

Literatür referansları ve örnek tesisler

[62, D1 açıklamaları, 2004]

4.3.7 Atık su akışlarının yönetimi ve arıtılması

4.3.7.1 Ayırma yoluyla atık su akışlarının ön arıtımı

	Damıtma	Sıyırma	Adsorpsiyon	Özütleme	Membran prosesleri
Açıklama	Fraksiyonlu damıtma ile atık su akışından düşük kaynama noktasına sahip kısmın çıkarılması	Bir inert sıyırma gazı ile atık su akışından uçucu bir bileşiğin uzaklaştırılması ve ardından yoğunlaştırma veya yakma	Aktif karbona adsorpsiyon yoluyla bileşenlerin atık su akışından uzaklaştırılması. Yüklü aktif karbonun sıcak buharla veya yakılarak geri bırakılması	Bileşenlerin suda çözünmeyen bir özütleme çözücüsü ile uzaklaştırılması. Yoğunluk farkı, faz ayırmasına yol açar, ardından: (1) uzaklaştırılan bileşeni içeren özütleme çözücüsünün yakılması (2) çözücünün buharlaştırılması ve kalıntının yakılması (3) su fazının biyolojik arıtımı	Hedef bileşen yarı geçirgen membran (ters ozmoz veya nano-filtreleme) tarafından tutulur
Elde edilen çevresel faydalar	Biyolojik arıtmadan önce uçucu organik bileşiklerin ve yüksek veya refrakter AOX veya KOİ yüklerinin uzaklaştırılması; malzeme geri kazanımı mümkündür	Atık su akışının biyolojik arıtımından önce özellikle uçucu klorlu bileşiklerin uzaklaştırılması; malzeme geri kazanımı mümkündür	Biyolojik arıtmadan önce fenollerin ve halojenli bileşiklerin (AOX) etkin şekilde uzaklaştırılması. Uzaklaştırma verimliliği [15, Köppke, 2000]: fenoller: >%92 AOX: >%91	Biyolojik arıtmadan önce yüksek veya refrakter AOX veya KOİ yüklerinin uzaklaştırılması	Ek arıtmadan (genellikle yakma) önce yüksek veya refrakter KOİ veya AOX yükleri olan atık su akışlarının konsantrasyonunun artırılması veya tuzdan arındırılması
İşletim verileri	Ayırma görevine bağlıdır	Ayırma görevine bağlıdır	Yüklü aktif karbonun sahada veya saha dışında geri bırakılması	Çözücü örnekleri arasında hafif ham petrol, toluen, pentan ve hekzan yer alır	Ayırma görevine bağlıdır
Çapraz ortam etkileri	Hedef konsantrasyonlara ulaşmak için daha büyük miktarlarda suyun üstten damıtılması gerekiyorsa yüksek enerji tüketimi	Çapraz ortam etkileri, sıyırma gazının arıtımına (örneğin yoğunlaştırma, yakma) bağlıdır	Yüklü aktif karbon veya geri bırakılan malzeme için bertaraf etme seçenekleri dikkate alınmalıdır	Özütleme çözücüsünün arıtımına (örneğin yakma veya buharlaştırma/yakma) bağlı olarak	Ortaya çıkan konsantre atık su akışının arıtımına bağlı olarak

	Damıtma	Sıyırma	Adsorpsiyon	Özütleme	Membran prosesleri
Uygulanabilirlik	Uçucu bileşikler için uygundur, daha büyük miktarlarda suyun üstten damıtılması gerekiyorsa uygun değildir	Uçucu bileşiklerle sınırlıdır	Diğer kontaminantlar da adsorbe edilir ve bu nedenle etkinliği azaltır; dolayısıyla biyolojik arıtmadan sonra bitirme adımı olarak da kullanılır	Düşük kontaminant konsantrasyonları için uygun değildir	Konsantrasyonu artırmak ve tuzdan arındırmak için uygundurAOX için düşük seçicilik
Ekonomik boyut	Örnek: <u>yakmadan önce konsantrasyon</u> (1995) organik yük: ağırlıkça %25 akış hızı: 15 ton/gün %5 yükün ve hacimce %78'in damıtma yoluyla ortadan kaldırılması, toplam maliyetlerin %10 azalmasına yol açar	Örnek: bir herbisit için ara ürün (1995) akış hızı: 4 m³/s konsantrasyon: 70 mg AOX/l'den <1 mg AOX/l'ye azalma		Maliyetler, çözücünün fiyatına ve ısıl değerinin olası kullanımına bağlıdır Kloro-aromatiklerin i-dekanol ile özütlenmesi: Akış hızı: 20 m³/s; AOX: 150 – 1500 mg/l Buharlaştırma, kalıntıların yakılması ve biyolojik arıtma dahil maliyetler: 5,75 EUR (11,24 DEM)/m³ (2000)	Termal yöntemlere kıyasla daha düşük enerji maliyetleri
		120 EUR (230 DEM)/kg AOX sonraki katalitik oksidasyon dahil	750 EUR (1400 DEM)/kg AOX		
Gerekçe	Biyolojik arıtma aşamasının düşük biyolojik bozunabilirliğe veya engelleyici/toksik etkilere sahip olan KOİ/AOX yüklerinden kurtarılması				
Referanslar	Listelemek için çok fazla referans var	*047B*, *082A,I*, *020A,I*	*009A,B,D*,	*069B*, *047B*	
	[33, DECHEMA, 1995]; [31, Avrupa Komisyonu, 2003]; [15, Köppke, 2000] ve içindeki referanslar				

4.3.7.2 Oksidasyon yoluyla atık su akışlarının ön arıtımı

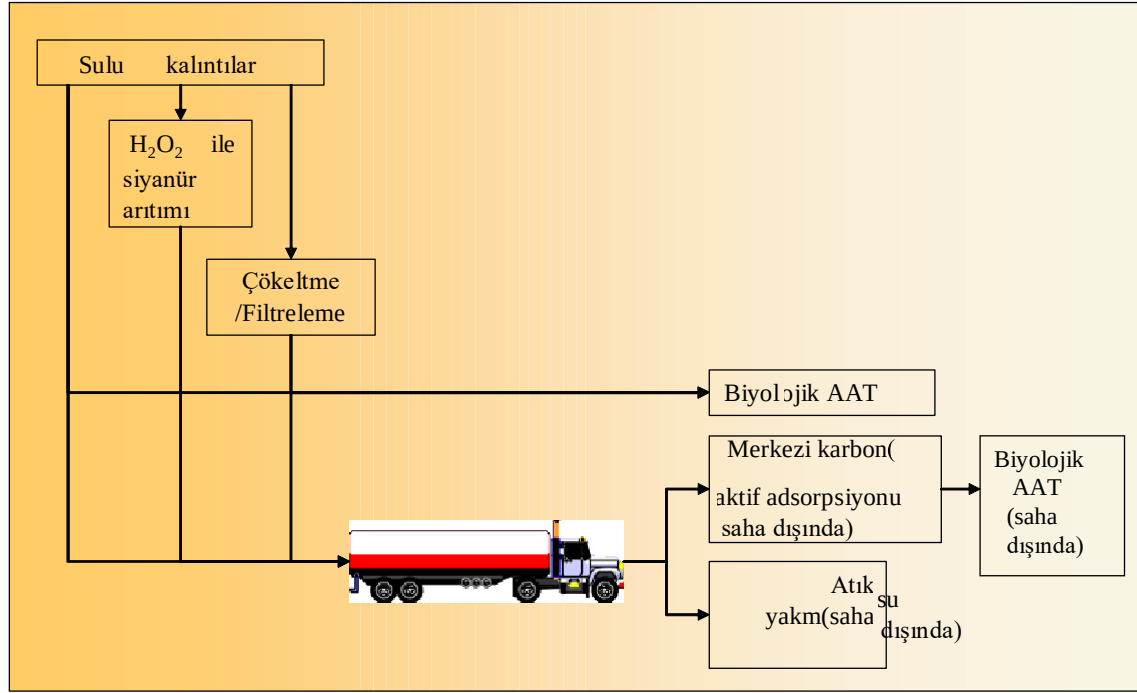
	Atık su yakma	Kimyasal oksidasyon	Asidik ortamda ıslak oksidasyon	Düşük basınçlı ıslak oksidasyon	Alkali ortamda ıslak oksidasyon
Açıklama	Bir destek yakıtı ile birlikte yakma yoluyla organik yükün toplam oksidasyonu. 50 – 100 g/l KOİ'nin üzerinde otomatik termal koşullar mümkündür	UV ışığı veya katalizörler (örneğin Fenton ajanı) ile desteklenen, organik kirleticilerin ozon veya H ₂ O ₂ ile toplam veya kısmi oksidasyonu	Organik kirleticilerin hava ile oksidasyonu, ardından genellikle biyolojik arıtma	Organik kirleticilerin hava veya saf O ₂ ve katalizör ile kısmi oksidasyonu, ardından genellikle biyolojik arıtma	Organik kirleticilerin O ₂ veya hava ile oksidasyonu, ardından genellikle biyolojik arıtma
Elde edilen çevresel faydalar	Düşük bozunabilirliğe sahip veya toksik organik yükün tamamen uzaklaştırılması	Düşük bozunabilirliğe sahip veya toksik organik yükün uzaklaştırılması veya biyolojik bozunabilirliğin artırılması	Düşük bozunabilirliğe sahip veya toksik organik yükün uzaklaştırılması	Organik yükün biyolojik bozunabilirliğinin artırılması: KOİ giderme %80 AOX giderme %90	Düşük bozunabilirliğe sahip veya toksik organik yükün uzaklaştırılması
İşletim verileri	halojenli bileşikler yakılırsa 1200 °C	Örnek için bkz. Bölüm 4.3.8.2	- sıcaklık: 175 – 325 °C - basınç: 20 – 200 bar - asidik ortam	Kabarcık kolonu: Sıcaklık: 120 – 220 °C Basınç: 3 – 25 bar katalizör: Fe tuzları, kinonlar	Sıcaklık: 250 – 320 °C Basınç: 100 – 150 bar Alkali ortam
Çapraz ortam etkileri	- ototermal değilse enerji tüketimi - baca gazı arıtımı için olası gereksinim	- kimyasalların tüketimi - atık suda Fe kaybı - enerji tüketimi	- enerji tüketimi - dioksin oluşturma potansiyeli	- enerji tüketimi - dioksin oluşturma potansiyeli	enerji tüketimi
Uygulanabilirlik	50 – 100 g/l'nin üzerindeki KOİ/KOİ'ler için uygundur (ototermal), alternatif olarak konsantrasyonu artırmaya yönelik bir adımdan önce veya destek yakıtı ile gerçekleştirilir		Yüksek tuz içeriği bir tuz giderme adımı (membran veya özütleme) uygulanmasını gerektirebilir, korozyon bir sorun olabilir	Girdi: Klorür içeriği %5'e kadar KOİ >10000 mg/l	Ağırlıkça %8,5 tuz içeriğine kadar korozyon sorunu oluşmaz

	Atık su yakma	Kimyasal oksidasyon	Asidik ortamda ıslak oksidasyon	Düşük basınçlı ıslak oksidasyon	Alkali ortamda ıslak oksidasyon
Ekonomik boyut	Tipik maliyetler: 530 EUR (1000 DEM)/t atık su (1995)	Toplam oksidasyon için örnek (1995): KOİ/AOX oranı: 20:1 H ₂ O ₂ tüketimi: 2,125 kg/kg KOİ 42,5 kg/kg AOX 1.1 EUR (2 DEM)/kg H ₂ O ₂ (%100) Ek maliyet tahminleri için bkz. Bölüm 4.3.8.2	Özel yapım malzemeleri (örneğin titanyum) yüksek maliyetlere neden olabilir [62, D1 açıklamaları, 2004] Tipik maliyetler: 530 EUR (1000 DEM)/t atık su (1995) (tuzdan arındırma olmadan)	Daha basit malzeme gereksinimleri nedeniyle ıslak oksidasyona kıyasla daha düşük maliyetler	0,6 – 0,7 EUR/kg KOİ, amortisman dahil
	Kombinasyonların karşılaştırılması (1995) 40 ton atık su/gün				
	Damıtma + yakma 67 EUR (125 DEM)/m ³	Kısmi oksidasyon + biyolojik arıtma 41 EUR (76 DEM)/m ³			
Gereke	Biyolojik arıtma aşamasının düşük biyolojik bozunabilirliğe veya engelleyici/toksik etkilere sahip olan ilgili KOİ/AOX yüklerinden kurtarılması				
Referanslar	*001A,I*, *019A,I*, *023A,I*, *047B*, *079D*, *080I*, *033L*, *036L*, *081A,I*, *042A,I*, *043A,I*, *091D,I*, *092B,I*	*004D,O*, *068B,D,I*, *108B,I*, *109A,V*, *110B*, *111A,I*, 112L, ayrıca bkz. Bölüm 4.3.8.2	*015D,I,O,B*	*014V,I*, *033L*, *034A,I*, *035D*, *042A,I*, *046I,X*, *050D*	*078L*, *087I*, *088I,X*
	[90, 3V Green Eagle, 2004]; [92, Collivignarelli, 1999]; [33, DECHEMA, 1995]; [39, Bayer Technology Services, 2003]; [31, Avrupa Komisyonu, 2003]; [15, Köppke, 2000], ve içindeki referanslar				

4.3.7.3 Bir OFC tesisindeki atık su akışları için ön arıtma seçenekleri

Açıklama

010A,B,D,I,X, farklı tipteki atık su akışları için çeşitli ön arıtma seçenekleri oluşturmuştur. Şekil 4.67’de genel bir bakış sunulmaktadır. Standart seçenekler biyolojik arıtma, aktif karbon adsorpsiyonu ve atık su yakmayı içerir. Atık akışı siyanürler (H_2O_2 ile arıtma) veya ağır metaller (çökeltme/filtreleme) içeriyorsa ek adımlar uygulanır. Atık su akışlarının hangi arıtma ile arıtılacağını belirlemek için tipik örnekler Tablo 4.62’de verilmiştir (belirleyici parametre/neden vurgulanmıştır).



Şekil 4.67: *010A,B,D,I,X* tarafından belirlenen ön arıtma/arıtma seçenekleri

(Ön) arıtma seçenekleri		Birim	(Ön) arıtmadan önce	(Ön) arıtmadan sonra	Ön arıtılan miktar	Açıklama
Biyolojik arıtma	KOİ		2880	22	4 m³/gün	%99 giderme
	TOC		855	11		
Aktif karbon adsorpsiyonu	KOİ	mg/l	21630	1081	20 m³/gün	
	ÇOK		12600	2016		
	AOX		1100	99		
	KOİ		18000	55	11 m³/gün	
	ÇOK		9700	11		
	AOX		2900	10		
Siyanür arıtma	KOİ		28700	24200	16 m³/gün	Sağlık ve güvenlik hususları
	ÇOK		12500	11450		
	AOX		1650	1540		
	CN⁻	ppm	280	5		
Çökeltme/filtreleme	Ni	mg/l	950	9,9		

Tablo 4.62: Atık su akışlarının hangi arıtma ile arıtılacağını belirlemek için tipik örnekler (belirleyici parametre/neden vurgulanmıştır)

Elde edilen çevresel faydalar

- belirlenen ön arıtma/arıtma seçenekleri, operatörün atık su akışlarını özelliklerine göre yönetmesine olanak tanır
- biyolojik AAT'nin yükünün azalması.

Çapraz ortam etkileri

Uygulanan tekniklerin enerji ve kimyasal tüketimi.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir. OFC sahalarında diğer çeşitli arıtma seçenekleri kombinasyonları başarıyla uygulanmaktadır.

Ekonomik boyut

Uygulanan arıtma seçeneklerinin ekonomik boyutu. Saha dışı çözümlerle yüksek yatırım maliyetlerinden kaçınılmış ve bu da gelecekteki bir strateji değişikliğine olanak sağlamıştır.

Uygulamanın gerekçesi

- Atık su akışlarının yeterli arıtımı
- Biyolojik AAT'nin yükünün azalması.

Literatür referansları ve örnek tesisler

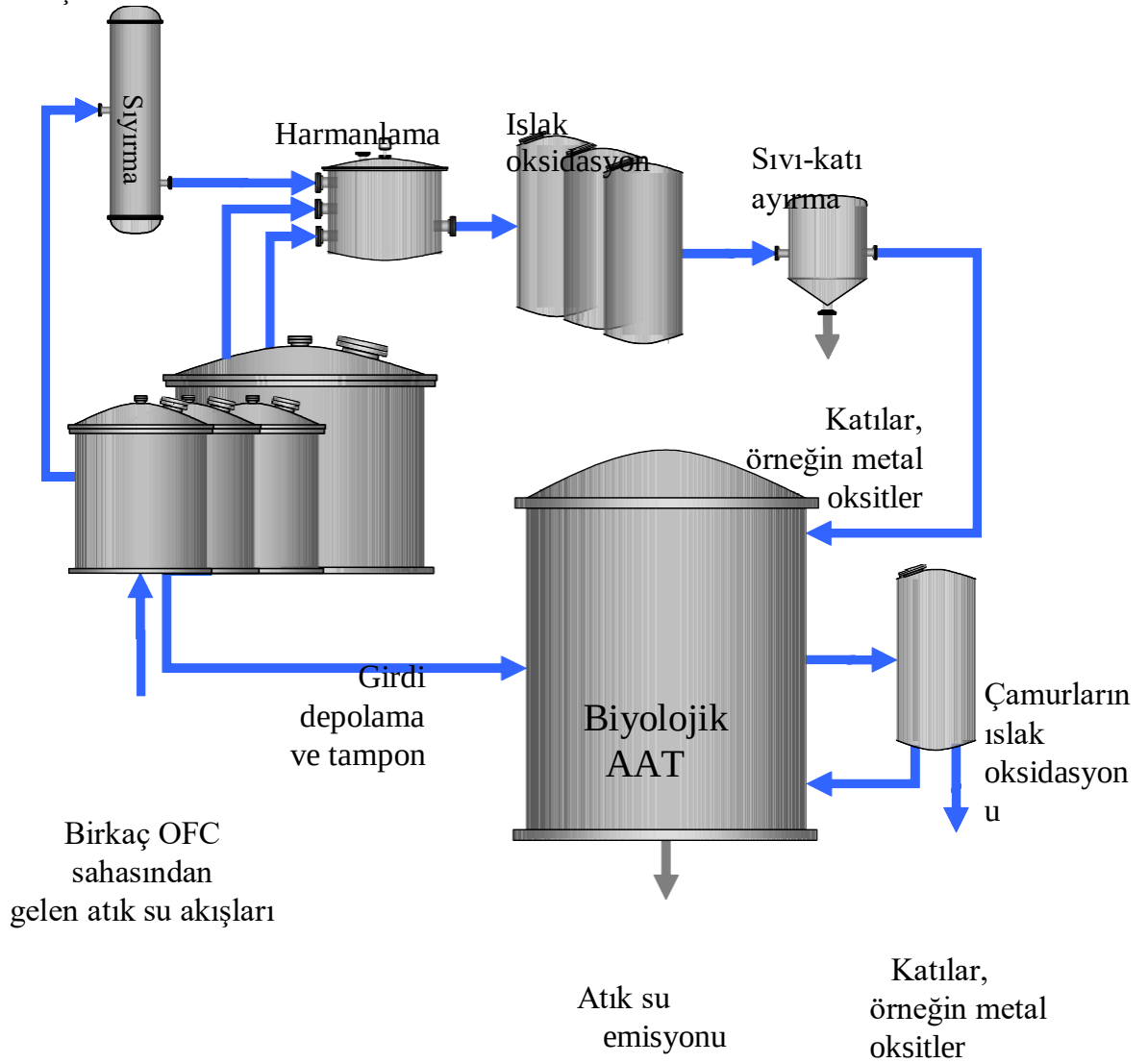
[91, Serr, 2004], *010A,B,D,I,X*

4.3.7.4 O₂ ile ıslak oksidasyon yoluyla atık su akışlarının ortak ön arıtımı

Açıklama

088LX, konsantre atık su akışlarının ıslak oksidasyonu, biyolojik arıtma ve çamurların ıslak oksidasyonu seçeneklerini sunan bir atık su arıtma platformu işletmektedir (bkz. Şekil 4.68). Gerektiğinde, ıslak oksidasyonu sağlamak için ayrı atık su akışlarından çözücüler uzaklaştırılabilir. Harmanlama, geniş bir girdi çeşitliliği sağlar ve ıslak oksidasyon, normal işletimde ototermal olarak çalışır. Atık su akışlarının ıslak oksidasyonu, KOİ yükünün yaklaşık %80'ini ortadan kaldırır ve kalan KOİ yükünün biyolojik bozunabilirliği yüksektir (düşük moleküler ağırlıklı organik bileşikler). Kritik bileşiklerin (örneğin aktif bileşenler) dönüşümü çok yüksektir (genellikle >%99). Son olarak, tüm atık sular biyolojik AAT'de arıtılmaktadır. Ağır metaller, ıslak oksidasyondan sonra metal oksitler olarak ayrılır. Genel olarak (ıslak oksidasyon ve biyolojik arıtma), >%99 ortalama KOİ giderme verimliliği sağlanır. Biyolojik arıtmadan kaynaklanan çamurlar da ıslak oksidasyonla, ancak daha az şiddetli koşullar altında (daha düşük su içeriği) arıtılır. Çamurların ıslak oksidasyonundan çıkan atıklar biyolojik arıtmaya geri beslenir.

Tablo 4.63'te, ıslak oksidasyon ile ön arıtmaya tabi tutulmuş atık su akışları için seçilmiş örnekler verilmiştir.



Şekil 4.68: O₂ ile ıslak oksidasyon yoluyla ortak ön arıtma

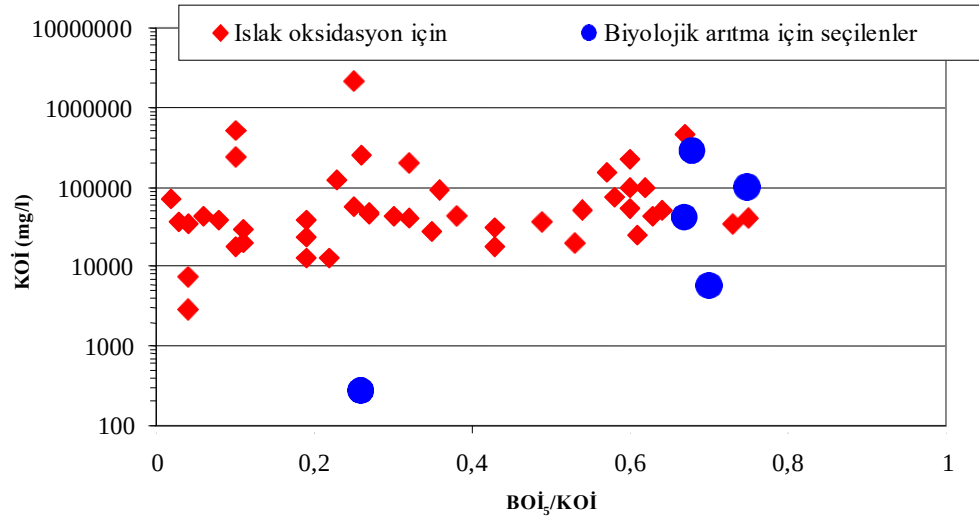
Bir atık su akışı için ıslak oksidasyon değerlendirilirken dikkate alınan ana kriterler şunlardır:

- Atık su akışının, API veya biyosit/bitki sağlığı ürünü imalatından gelen aktif bileşenleri içermesi
- Atık su akışının biyolojik AAT'de nitrifikasyonu engellemesi (engelleme %20'den itibaren sorunlu olarak görülür)
- Atık su akışının düşük derecede bozunabilir organik yükler içermesi
- Atık su akışının yüksek bir KOİ yükü içermesi. Biyolojik bozunabilirlikten bağımsız olarak, yüksek KOİ, ıslak oksidasyon ile daha verimli (ve daha uygun maliyetli) bir şekilde arıtılır.
- Atık su akışının ağır metaller içermesi
- Atık su akışının siyanür içermesi Islak oksidasyon pH 12 – 13'te çalıştırıldığı için siyanürler bir sorun oluşturmaz.

Şekil 4.69'da, atık su akışlarının değerlendirilmesine ve alınan kararlara ilişkin örnekler gösterilmektedir.

	Orijinal numune	Islak oksitleme	
		Önce	Sonra
	mg/l		
Biyosit üretiminden kaynaklanan sarı yıkama suları			
Nitratlı ve klorlu benzo triflorürler	9700		<15
KOİ	23600	21991	3435
Klorür	7090	4727	4963
Çözücüler	470	470	470
Antibiyotik üretimi			
KOİ	70388	32214	3856
BOİ ₅		582	2642
BOİ ₅ /KOİ		0,02	0,69
Kjeldahl N		39060	32970
Askıda katı maddeler		16160	4556
Çözücüler	284	209	199
Antibiyotik üretimi			
KOİ	1570	1486	191
BOİ ₅	580	549	162
BOİ ₅ /KOİ	0,37	0,37	0,85
Çözücüler	52	48	18
API üretimi			
KOİ	54000	25700	6000
TOC	30000	15000	830
BOİ ₅	2000	1000	150
BOİ ₅ /KOİ	0,04	0,04	0,03
Siyanürler	35000	17500	<1
Klorürler	85000	42500	42500
Nitrat	<1	<1	7500

Tablo 4.63: O₂ ile ıslak oksidasyon yoluyla arıtılan atık su akışları için örnekler ve sonuçlar



Şekil 4.69: Harici bir kaynaktan gelen atık su akışlarının değerlendirme sonuçları

Elde edilen çevresel faydalar

- Atık su akışlarının ön arıtımı ve biyolojik arıtımının yüksek verimli kombinasyonu
- Aktif bileşenlerin, düşük derecede bozunabilir organik yüklerin, ağır metallerin, AOX ve CHC'lerin yüksek verimli şekilde ortadan kaldırılması
- Çamur sorunu da çözülür.

Çapraz ortam etkileri

- O₂ tüketimi
- pH ayarı için kullanılan kimyasallar
- Pompalama için enerji tüketimi.

İşletim verileri

Tablo 4.64'te, atık su akışlarının ıslak oksidasyonunun işletim verilerine genel bir bakış sunulmaktadır.

Uygulanabilirlik

Düzenek çok esnek ve çok çeşitli atık su akışları için bir ön arıtma seçeneği sunar. Tek ünite için yerleşim 2 ila 25 m³/saat arasında mümkündür. Nispeten yüksek yatırım maliyetleri, daha büyük çok amaçlı tesisler için veya bu örnekte olduğu gibi ortak ön arıtma için daha makuldür. Düşük arıtma maliyetleri, O₂ ile ıslak oksidasyonu, yüksek KOİ yükleri içeren atık su akışlarının biyolojik arıtımına cazip bir alternatif haline getirir. Ağırlıkça %8,5 tuz içeriğine kadar korozyon sorunu oluşmaz.

O₂ ile ıslak oksidasyonun uygulandığı veya planlandığı diğer örnekler:

- *042A,I*: bkz. Bölüm 4.3.7.11
- *102X*: yapım halindeki ortak arıtma platformu.

O ₂ ile ıslak oksidasyon			
Girdi kriterleri	KOİ	10000 – 150000 mg/l	Ayrıca, harmanlama mümkündür
	Ortalama girdi KOİ değeri	40000 mg/l	
	Uçucu organik bileşikler (çözücüler)	2000 mg/l'ye kadar	Sıyırma bir seçenek olarak sunulmaktadır
	Klorür, bromür	85000 mg/l'ye kadar	Ayrıca, harmanlama mümkündür
Proses koşulları	Mod	Sürekli, ototermal	
	Üretim çıktısı	18 m ³ /saat	
	pH	12 – 13	
	Sıcaklık	Yaklaşık 300 °C	
	Basınç	Yaklaşık 100 – 150 bar	
Sıyrılan çözücüler	Harici bertaraf		
Çıkış gazı	Sıcaklık	60 °C	
	Arıtma	Yıkama, enerji geri kazanımlı termal oksidasyon	
Çıktı	Ortalama KOİ giderme	%80	
	Ortalama biyolojik bozunabilirlik	>%95	

Tablo 4.64: *088I,X* sahasında O₂ ile ıslak oksidasyona ilişkin işletme verileri**Ekonomik boyut**

- Yüksek yatırım maliyeti
- Düşük işletme maliyetleri
- Islak oksidasyon: 0,20 – 0,25 EUR/kg KOİ.

Uygulamanın gerekçesi

Biyolojik arıtmaya ek olarak verimli bir ön arıtma ihtiyacı.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[90, 3V Green Eagle, 2004], [91, Serr, 2004], [92, Collivignarelli, 1999], *088I,X*, *087I*

4.3.7.5 Biyosit/bitki sağlığı ürünleri için üretim sahalarında ön arıtma

Açıklama

Biyositlerin ve bitki sağlığı ürünlerinin üretimi, deşarj edilen atık sularda aktif bileşenlerin yüksek konsantrasyonlarına ve balıklar ve su pireleri için yüksek toksisite değerlerine neden olabilir (bkz. Bölüm 4.3.8.18). Son arıtmadan sonra ölçülen günlük artık yüklerin *047B* için madde başına 5 ile 500 g/gün arasında değiştiği bildirilirken, üretilen diğer aktif bileşenler tespit limitinin altındadır. Ürün formülasyonundan kaynaklanan atık sular, atık bertaraf şirketleri aracılığıyla bertaraf edilse ve arıtıldıktan sonra oradan deşarj edilse bile biyolojik AAT'ler üzerinde benzer etkilere neden olabilir. Bu nedenle, biyositlerin/bitki sağlığı ürünlerinin üretiminden kaynaklanan atık sular şu anda özellikle sıyırma, özütleme, basınçlı hidroliz, ıslak oksidasyon veya aktif karbon adsorpsiyonu yoluyla ön arıtmaya tabi tutulmaktadır. Bu, Tablo 4.66'da verilen örneklerle gösterilmiştir.

Elde edilen çevresel faydalar

- Biyolojik AAT'lerin korunması
- Alıcı suların toksik etkilerden ve kalıcı maddelerden korunması.

Çapraz ortam etkileri

Ön arıtma için enerji ve kimyasal tüketimi.

İşletim verileri

Tablo 4.65'te, ozonoliz aşaması için işletim ve performans verileri yer almaktadır:

Ozonoliz	2,5 m ³ /saat, 15000 m ³ /yıl	
	Arıtmadan önce	Arıtmadan sonra
AOX	50 mg/l	<20 mg/l
Bozunabilirlik	%60	%90
TOC	Aşağı yukarı aynı	

Tablo 4.65: Ozonolize ilişkin işletme verileri ve performansı

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomik boyut

Ozonoliz için yatırım maliyetleri: 1000000 EUR (2001).

Uygulamanın gerekçesi

Atık sulardaki AOX ile ilgili hükümler.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[53, UBA, 2004], [67, UBA, 2004], *047B*

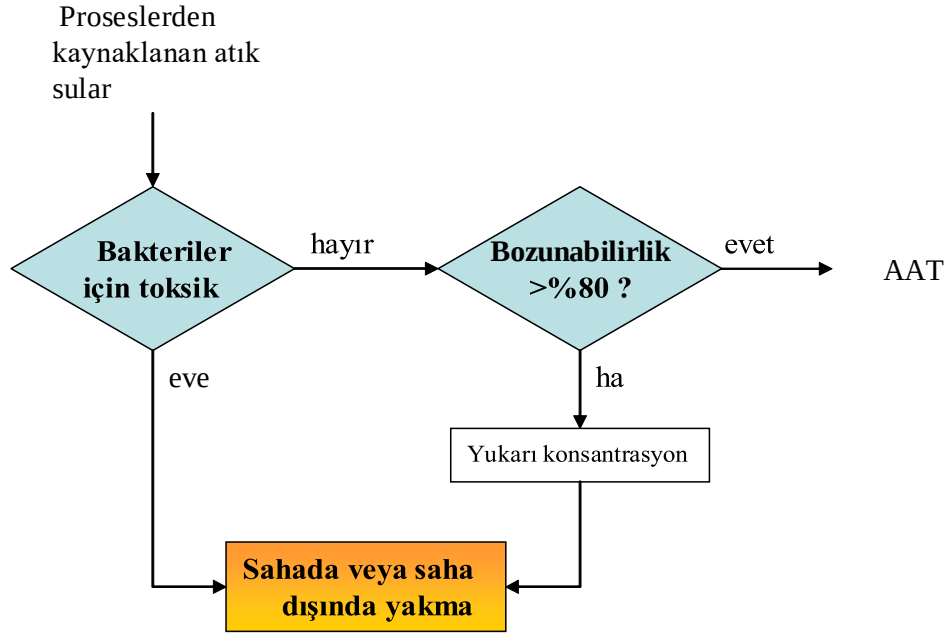
Örnekler [67, UBA, 2004], [68, Anonim, 2004]				Ön arıtma							
Ürün		Birim prosesleri	Atık akışı	Özütleme	Sıyırma	Ozonoliz	Islak oksitleme	Aktif karbon adsorpsiyonu	Yakma	Çökeltme/filtreleme	
1	Fosforik asit esterleri		Tüm atık su akışları	X	X						Özütün yakılması, reaksiyon için kullanılan çözücü ile özütleme, sahada ve saha dışında son biyolojik arıtma
2	Bir insektisit için bir ara ürün		Tüm atık su akışları		X	X					Ardından sahada biyolojik arıtma
3	Bir insektisit		Tüm atık su akışları				X		X		
4	Bir bitki koruma maddesi	Esterleştirme, bağlama, yeniden düzenleme	Ana sıvı: 28 m ³ KOİ 18,5 g/l (500 kg/gün) AOX 1,4 g/l (40 kg/gün)				X	X			Ana sıvı siyanür içerir ve ön arıtmanın ardından biyolojik arıtma yapılır. KOİ ve AOX için genel giderme verimliliği %93. İki aşamalı damıtma ile çözücü geri kazanımı
5	Bir bitki sağlığı ürünü	İkame	Ana sıvı							X	Ardından biyolojik arıtma ve çökeltinin yakılması
6	Bir bitki sağlığı ürünü	Dehidrasyon, halka kapatma	Faz ayırmadan gelen ana sıvı	X							Ardından biyolojik arıtma ve özütlenen aktif bileşenin kısmi geri kazanımı ile çok aşamalı özütleme
7	Bir üre herbisit	Ekleme	Fazla ana sıvı					X			Ana sıvının çoğu geri dönüştürülür
8	Bir herbisit	Ekleme, ikame	AOX >5 mg/l veya herbisit >10 eg/l ise yağmur suyu					X			

Tablo 4.66: Biyositlerin/bitki sağlığı ürünlerinin üretiminden kaynaklanan atık su akışlarının ön arıtımı

4.3.7.6 Atık su akışlarının yönetimi (1)

Açıklama

Belirli bir atık su akışının doğrudan AAT'ye yönlendirilip yönlendirilemeyeceği kararı, çok amaçlı bir sahada önemli bir konudur. Önemli kriterler arasında aktif çamur üzerindeki toksik etkiler ve organik yükün biyolojik olarak yok edilebilirliği yer alır.



Şekil 4.70: Referans tesislerdeki atık su akışlarının yönetimi

Elde edilen çevresel faydalar

- Bir API sahasının atık su akışlarını yönetmek için önemli karar kriterleri
- Biyolojik AAT'nin yüksek işletim istikrarının sağlanması
- AAT'ye bozunamayan girdilerin girmesinin önlenmesi
- >%95'lik ulaşılabilir genel KOİ giderimi (yıllık ortalama 2003)
- >%99,8'lik ulaşılabilir genel BOİ giderimi (yıllık ortalama)

Organik İnce

293

Çapraz ortam etkileri

Yakma için enerji tüketimi.

İşletim verileri

Bozunabilirlik Zahn-Wellens testi ile belirlenir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir. Yakma tek ön arıtma seçeneği değildir. Diğer örnekler için Bölüm 4.3.7.1 ve 4.3.7.2'ye bakınız.

Ekonomik boyut

Depolama, konsantrasyonu artırma ve yakma maliyetleri.

Uygulamanın gerekçesi

- AAT'nin istikrarı
- AAT'den organik yükün salımı için emisyon sınır değeri.

Literatür referansları ve örnek tesisler

015D,I,O,B, *023A,I*, *027A,I*, *028A,I*, *029A,I*, *030A,I*, *031A,I*, *032A,I*

4.3.7.7 Atık su akışlarının yönetimi (2)

Açıklama

Belirli bir atık su akışının doğrudan AAT'ye yönlendirilip yönlendirilemeyeceği kararı, çok amaçlı bir sahada önemli bir konudur. Önemli kriterler arasında aktif çamur üzerindeki toksik etkiler ve organik yükün refrakter kısmı (ROC) yer alır. Standart olarak *068B,D,I*, biyolojik yok edilebilirliği <%80 olan tüm atık su akışlarını ön arıtma için dikkate alır.

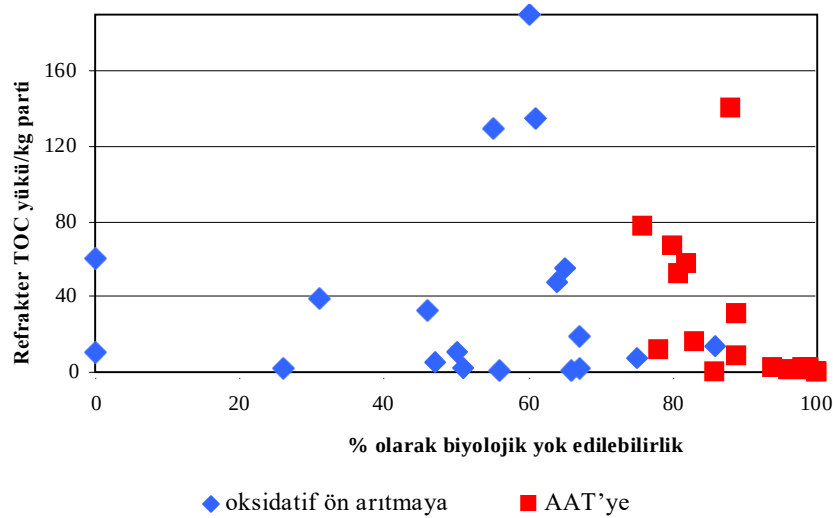
Diğer kriterler şunlardır:

- bakteri inhibisyonu
- öncelikli maddeler
- kanserojen maddeler
- ağır metaller.

Aşağıdaki ön arıtma seçenekleri sahada mevcuttur:

- topaklaştırma, filtreleme/kimyasal oksidasyon
- ağır metal komplekslerinin yok edilmesi
- çökeltme, ağır metaller için filtreleme.

Şekil 4.71'de, referans tesiste alınan kararlar gösterilmektedir. %80'in üzerindeki biyolojik yok edilebilirliğe sahip istisnalar, diğer kriterlerden birinin uygulanabilir olduğu durumlarda ortaya çıkar ve ön arıtma uygulanır. %80'in altında biyolojik elimine yok edilebilirliğe sahip istisnalar, kimyasal oksidasyonun yeterli sonuçlara yol açmadığı durumlarda ortaya çıkar (TOC giderme veya gelişmiş biyolojik bozunabilirlik).



Şekil 4.71: Referans tesiste alınan karar

Elde edilen çevresel faydalar

- Bir OFC sahasının atık su akışlarını yönetmek için önemli karar kriterleri
- Biyolojik AAT'nin yüksek işletim istikrarının sağlanması
- Biyolojik arıtmadan önce düşük derecede bozunabilir TOC'nin giderilmesi
- AAT'nin organik girdisinin gelişmiş biyolojik bozunabilirliği.

Tablo 4.67'de, toplam atık sudaki organik yükün biyolojik olarak yok edilebilirliği üzerinde ön arıtmanın etkisi gösterilmektedir.

Yıl	Ön arıtma için seçilen atık su akışlarının biyolojik bozunabilirliği		Biyolojik arıtma öncesi toplam çıkış suyunun biyolojik olarak yok edilebilirliği
	Ön arıtmadan önce	Ön arıtmadan sonra	
2001	%60	%81	%91
2002	%64	%78	%92

Tablo 4.67: Atık su akışlarının ön arıtımından sonra toplam çıkış suyunun bozunabilirliği/yok edilebilirliği

Çapraz ortam etkileri

Ön arıtma için kimyasallar ve enerji tüketimi.

İşletim verileri

Atık su akışlarının biyolojik bozunabilirliği, bir OECD tarama testi ile belirlenirken, biyolojik arıtmadan önce toplam çıkış suyunun biyolojik olarak yok edilebilirliği, doğal biyolojik bozunabilirlik testi ile belirlenir (ayrıca bkz. Bölüm 2.4.2.4 ve 4.3.1.3).

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilmir.

Ekonomik boyut

Ön arıtma maliyetleri.

Uygulamanın gerekçesi

- AAT'nin istikrarı
- AAT'nin organik girdisinin biyolojik olarak yok edilebilirliği için emisyon sınır değeri.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[91, Serr, 2004], *068B,D,I*

4.3.7.8 Atık su akışlarının yönetimi (3)

Açıklama

Belirli bir atık su akışının doğrudan AAT'ye yönlendirilip yönlendirilemeyeceği kararı, çok amaçlı bir sahada önemli bir konudur. Önemli kriterler arasında aktif çamur üzerindeki toksik etkiler ve özellikle organik yükün refrakter kısmı yer alır. Standart olarak, *0089A,I*, Zahn-Wellens testi sonucuna göre <90 biyolojik olarak yok edilebilirliğe sahip tüm atık su akışlarını bertaraf için dikkate alır.

Çıkış suyundaki daha düşük refrakter yük, tesisin son aktif karbon filtresini AOX koruması olarak verimli bir şekilde çalıştırmasını sağlar.

Elde edilen çevresel faydalar

- Bir OFC sahasının atık su akışlarını yönetmek için önemli karar kriterleri
- Biyolojik AAT'nin yüksek işletim istikrarının sağlanması
- Biyolojik arıtmadan önce düşük derecede bozunabilir TOC'nin giderilmesi.

Çapraz ortam etkileri

Bertaraf etme tekniğinin çapraz ortam etkileri.

İşletim verileri

Atık su akışlarının Zahn-Wellens testi ile belirlenen bozunabilirliği.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomik boyut

Bertaraf etme maliyetleri.

Uygulamanın gerekçesi

- AAT'nin istikrarı
- Refrakter organik yükün daha düşük emisyonları.

Literatür referansları ve örnek tesisler

068B,D,I

4.3.7.9 Ön arıtma yapılması veya bertaraf edilmesi zorunlu atık su akışları

Açıklama

Bazı durumlarda, karakteristik özelliklerinden dolayı (örneğin yüksek toksisite) belirli ana sınıflar (bkz. Tablo 4.68) biyolojik AAT'lerde arıtılmamalı ve ön arıtmaya tabi tutulmalı (geri kazanım veya azaltma) veya bertaraf edilmelidir (yakma).

Atık su akışları	Kritik parametreler	Referans
Halojenasyonlardan elde edilen ana sınıflar	Yan reaksiyonlar nedeniyle yüksek AOX yükleri, toksisite	*001A,I*, *006A,I*, *007I*, *017A,I*, *018A,I*, *019A,I*, *020A,I*, *023A,I*, *024A,I*, *027A,I*, *028A,I*, *029A,I*, *030A,I*, *030A,I*, *031A,I*, *032A,I*
Bakterilere karşı toksisite gösteren aktif bileşenlerin üretiminden kaynaklanan proses suları, yoğunlaşma sınıfları ve rejeneratlar	Bakteriler için toksisite, biyolojik AAT'nin işlevselliğinin tehlikeye atılması veya azaltılması	[15, Köppke, 2000]
Aktif bileşenlerin üretiminden veya formülasyonundan kaynaklanan atık su akışları	Biyolojik AAT'den sonra kalan toksisite seviyeleri (örneğin LID _F , LID _D , LID _A olarak ifade edilen)	[62, D1 açıklamaları, 2004]
Atık asitler (örneğin sülfonasyonlardan, nitrasyonlardan)	Düşük biyolojik yok edilebilirliğe sahip genellikle yüksek KOİ yükü	[15, Köppke, 2000], *026E*, *044E*, *045E*

Tablo 4.68: Ön arıtma yapılması veya bertaraf edilmesi zorunlu atık su akışları

Elde edilen çevresel faydalar

- Biyolojik AAT'nin toksik/engelleyci/düşük derecede bozunabilir girdiden kurtarılması
- Çıkış sularında daha düşük AOX yükleri
- Çıkış sularında daha düşük toksisite
- Yüksek asidik kısımların nötralizasyonundan kaçınılması.

Çapraz ortam etkileri

Ön arıtma tekniğine bağlıdır.

İşletim verileri

Ön arıtma tekniğine bağlıdır.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomik boyut

Ön arıtma veya bertaraf için daha yüksek maliyetler.

Uygulamanın gerekçesi

Ham madde veya ürünün geri kazanılması. Atık su arıtma maliyetlerinin azaltılması.

Literatür referansları ve örnek tesisler

Bkz. Tablo 4.68

4.3.7.10 Refrakter organik yükler (1)

Açıklama

Belirli bir atık su akışının ön arıtmaya tabi tutulması ve doğrudan AAT'ye yönlendirilip yönlendirilemeyeceği kararı, çok amaçlı bir sahada önemli bir konudur. Önemli kriterlerden biri, bir prosesin neden olduğu organik yük ve bunun refrakter kısmıdır, çünkü bu biyolojik bir arıtmadan değişikliğe uğramadan geçer:

$$\text{refrakter yük} = \text{organik yük} \times (100 - \text{giderme } \%)$$

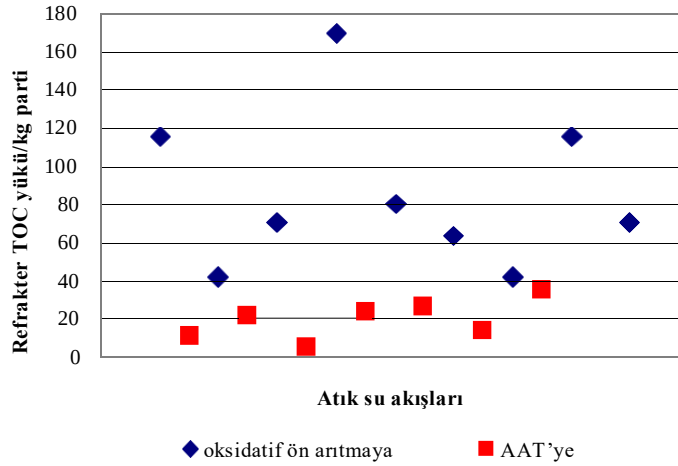
Parti (veya gün) başına yaklaşık 40 kg'den daha yüksek refrakter TOC yükleri, biyolojik bir AAT'nin akış yukarısında oksidasyon (veya benzer bir performansa ulaşan yöntemlerle) ile arıtılır.

Açıklama için Tablo 4.69'da verilen örneğe bakınız:

Örnek: İki ara ürünün oksidatif bağlanması				
Çökeltme, filtreleme, ürün yıkama				
	TOC yükü/parti	Giderme (Zahn-Wellens)	Refrakter TOC yükü/parti veya/gün	Varış yeri
Ana sıvı	180 kg	%35	117 kg	Islak oksitleme
Yıkama suyu	50 kg	%65	17,5 kg	AAT

Tablo 4.69: Bir prosesten çıkan refrakter organik yükün değerlendirilmesine ilişkin örnek

Şekil 4.72'de, referans tesislerde alınan kararlar gösterilmektedir.



Şekil 4.72: Referans tesislerde alınan kararlar

Elde edilen çevresel faydalar

- Çok amaçlı bir sahanın atık su akışlarını yönetmek için önemli karar kriterleri
- Operatörlerin ve yetkililerin yüksek azaltma potansiyeline sahip atık su akışlarına öncelik vermelerini ve bunlara odaklanmalarını sağlayan bir araç
- Zor ürün karışımlarına sahip sahalar için bile etkili strateji
- Refrakter organik yüklerin emisyonunun azaltılması, örneğin *015D,I,O,B* sahasında ayrılmış atık su akışlarındaki refrakter yükün %98 oranında uzaklaştırılması.

Çapraz ortam etkileri

Çapraz ortam etkileri için, her bir ön arıtma tekniğine ilişkin metne bakınız.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Tüm atık su akışlarını ön arıtmaya tabi tutmanın mümkün olmadığı varsayılarak, özellikle pek çok düşük derecede bozunabilir atık su akışı yaratan bir ürün karışımının önceliklerin belirlenmesini gerektirdiği durumlarda uygulanabilir.

Özel durumlarda, teknik kısıtlamalar ön arıtmayı engelleyebilir [62, D1 açıklamaları, 2004]. Örneğin, bir boyar madde için bir ara ürünün üretiminden elde edilen bir ana sıvı, aşağıdaki refrakter TOC yükünü gösterir (ayrıca bkz. Tablo 4.34'teki örnek 3):

- 70 - 90 kg (Zahn-Wellens testine göre %10 – 30 giderme sonrası).

Bu değerlere rağmen, ana sıvı sadece biyolojik AAT'de arıtılır. Ön arıtma uygulanmaz, çünkü:

- yukarı konsantrasyon aşamasındaki yağlı çöktürler nedeniyle sahada ıslak oksidasyon mümkün değildir
- gerçek TOC konsantrasyonu nedeniyle yakma verimsiz görünmektedir
- % 20 – 25 H₂SO₄ konsantrasyonu ve gerçek TOC konsantrasyonu nedeniyle atık asit olarak bertarafı mümkün değildir.

Ekonomik boyut

Belirli bir ön arıtma tekniğinin uygulanmasından kaynaklanan ek maliyetler, bununla birlikte bazı faydalar elde edilir. Sadece ara sıra meydana gelen (nadir seri üretim) atık su akışları için ön arıtma seçenekleri oluşturmak ekonomik olarak uygun değildir. *015D,I,O,B* sahasında, atık su akışları yalnızca refrakter yükü yılda 2 ton TOC'yi aşarsa ön arıtma için dikkate alınır [99, D2 açıklamaları, 2005].

Uygulamanın gerekçesi

Bir kesme kriteri tanımlanmasına ihtiyaç vardır.

Literatür referansları ve örnek tesisler

014V,I, *015D,I,O,B*

4.3.7.11 Refrakter organik yükler (2)**Açıklama**

Daha düşük maliyetler ve yaklaşık 5 – 6 yıllık geri ödeme süresi nedeniyle *042A,I*, saha dışı atık su yakmanın ıslak oksidasyon ile kademeli olarak değiştirilmesini değerlendirmektedir. Bu ön arıtma için adaylar, yüksek yüklü veya toksik atık su akışlarıdır.

Planlamanın temeli olarak, aşağıdaki özelliklere sahip tipik atık su akışları (şimdiye kadar atık su yakma için değerlendirilen) kullanılmaktadır:

- TOC: 15 g/l veya daha yüksek
- Hacim: 20 m³.

Elde edilen çevresel faydalar

- Çok amaçlı bir sahanın atık su akışlarını yönetmek için önemli karar kriterleri
- Operatörlerin ve yetkililerin yüksek azaltma potansiyeline sahip atık su akışlarına öncelik vermelerini ve bunlara odaklanmalarını sağlayan araç
- Zor ürün karışımlarına sahip sahalar için bile etkili strateji
- Refrakter organik yüklerin emisyonunun azaltılması.

Çapraz ortam etkileri

Çapraz ortam etkileri için, her bir ön arıtma tekniğine ilişkin metne bakınız.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilmir.

Ekonomik boyut

Belirli bir ön arıtma tekniğinin uygulanmasından kaynaklanan ek maliyetler, bununla birlikte bazı faydalar elde edilir.

Uygulamanın gerekçesi

Bir kesme kriterinin bulunması gerekir.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[91, Serr, 2004], *042A,I*

4.3.7.12 Refrakter organik yükler (3)

Açıklama

082A,I, atık su yakmayı, biyolojik AAT'yi aşağıdaki kriterlere göre yüksek refrakter yükler içeren atık su akışlarından kurtarmak için bir teknik olarak değerlendirmektedir:

- Biyolojik olarak yok edilebilirlik <%80
- Refrakter yük (TOC): 7,5 – 28 kg veya üzeri.

Elde edilen çevresel faydalar

- Çok amaçlı bir sahanın atık su akışlarını yönetmek için önemli karar kriterleri
- Operatörlerin ve yetkililerin yüksek azaltma potansiyeline sahip atık su akışlarına öncelik vermelerini ve bunlara odaklanmalarını sağlayan bir araç
- Zor ürün karışımlarına sahip sahalar için bile etkili strateji
- Refrakter organik yüklerin emisyonunun azaltılması.

Çapraz ortam etkileri

Çapraz ortam etkileri için, her bir ön arıtma tekniğine ilişkin metne bakınız.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomik boyut

Belirli bir ön arıtma tekniğinin uygulanmasından kaynaklanan ek maliyetler, bununla birlikte bazı faydalar elde edilir.

Uygulamanın gerekçesi

Bir kesme kriterinin bulunması gerekir.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[91, Serr, 2004], *082A,I*

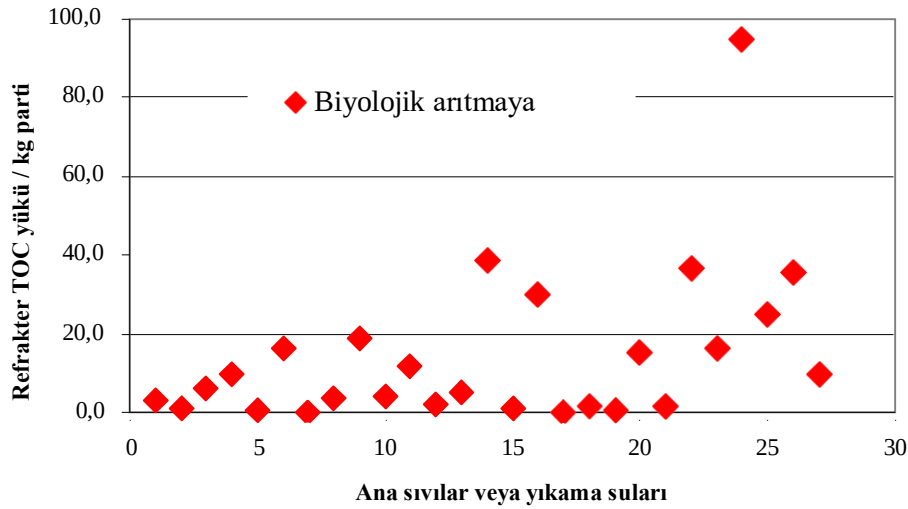
4.3.7.13 Refrakter organik yükler (4)

Açıklama

001A,I, atık su yakmayı, biyolojik AAT'yi aşağıdaki kriterlere göre yüksek refrakter yükler içeren atık su akışlarından kurtarmak için bir teknik olarak değerlendirmektedir:

- biyolojik olarak yok edilebilirlik >%80
- refrakter yük (TOC): <40 kg.

Şekil 4.73'te *001A,I* sahasında alınan kararlar (2002) gösterilmektedir. Kuralın istisnası, yaklaşık 95 kg/parti refrakter TOC yüküne ancak yüksek biyolojik olarak yok edilebilirliğe sahip bir ana sıvıdır.



Şekil 4.73: Referans tesiste alınan kararlar

Not: Sadece biyolojik olarak arıtılmış ana sıvılar/yıkama suları için veriler sunulmuş olup, daha yüksek refrakter organik yüke sahip proses suları için yakma seçeneği değerlendirilir.

Elde edilen çevresel faydalar

- Çok amaçlı bir sahanın atık su akışlarını yönetmek için önemli karar kriterleri
- Operatörlerin ve yetkililerin yüksek azaltma potansiyeline sahip atık su akışlarına öncelik vermelerini ve bunlara odaklanmalarını sağlayan bir araç
- Zor ürün karışımlarına sahip sahalar için bile etkili strateji
- Refrakter organik yüklerin emisyonunun azaltılması.

Çapraz ortam etkileri

Çapraz ortam etkileri için, her bir ön arıtma tekniğine ilişkin metne bakınız.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomik boyut

Belirli bir ön arıtma tekniğinin uygulanmasından kaynaklanan ek maliyetler, bununla birlikte bazı faydalar elde edilir.

Uygulamanın gerekçesi

Bir kesme kriterinin bulunması gerekir.

Literatür referansları ve örnek tesisler

001A,I

4.3.7.14 Atık su akışlarından AOX'in giderilmesi (1)

Açıklama

AOX, sulu bir çözeltideki halojenli organik bileşiklerin değerlendirilmesi için iyi oluşturulmuş bir tarama parametresidir ve iyileştirme stratejilerinin geliştirilmesi için bir dayanak teşkil eder. İlgili AOX yüküne sahip atık su akışları için ana kaynaklar, aşağıdakileri içeren prosesler/işlemlerdir:

- halojenli çözücüler
- halojenli ara ürünler, ürünler ve yan ürünler.

AOX'in bu atık su akışlarından giderilmesi, esas olarak refrakter organik yükler için ön arıtma tekniklerinin uygulanması veya özel arıtma teknikleri ile gerçekleştirilebilir. Tablo 4.70'te, *014V,I* tesisine ilişkin örnek gösterilmektedir.

	AOX yüklü akışlar için örnekler	AAT	
		AOX girdisi	Deşarj edilen AOX
		Ortalama 2000	
Düşük basınçlı ıslak oksidasyon	120 mg/l AOX 16 m ³ /gün	2710 kg 1,1 mg/l	339 kg 0,13 mg/l
	60 mg/l AOX 50 m ³ /gün		
	Ve diğerleri		
NaOH ile hidroliz	145 mg/l AOX 5 m ³ /gün	2003: 0,9 mg/l	2003: 0,11 mg/l
	130 mg/l AOX 2 m ³ /gün		
	Ve diğerleri		

Tablo 4.70: AOX giderme ve biyolojik atık su arıtımından sonra meydana gelen salımlar

Elde edilen çevresel faydalar

- Biyolojik AAT'nin yükünün azalması
- Halojenli organik bileşik emisyonlarının azalması.

Biyolojik AAT'lere giren ve çıkan girdi ve emisyon seviyelerinin diğer örnekleri Tablo 4.71'de ve Şekil 4.74'te gösterilmektedir.

Çapraz ortam etkileri

Uygulanan arıtma teknikleri için enerji ve kimyasal tüketimi.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

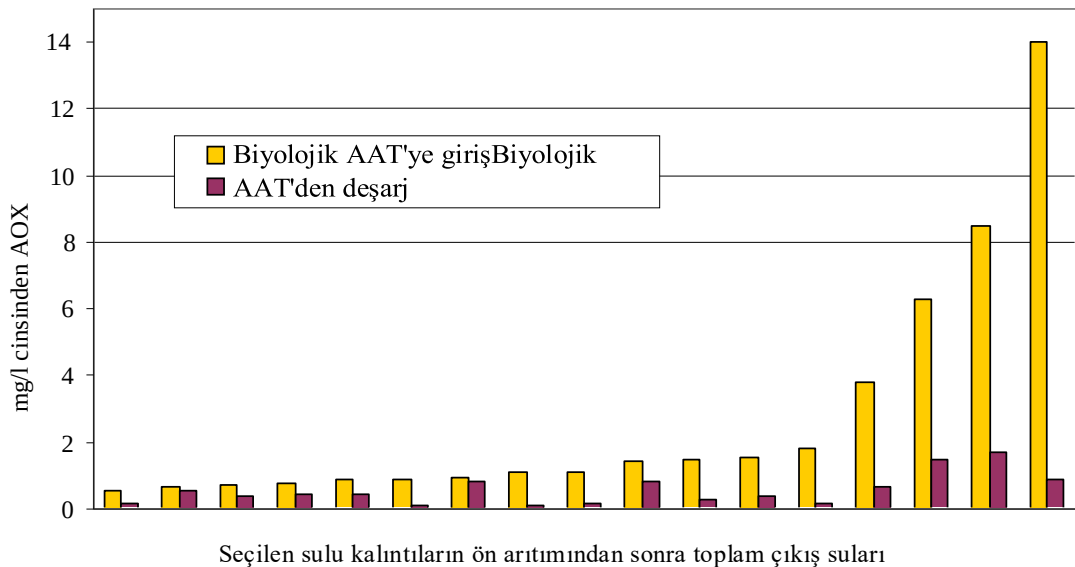
Genel olarak uygulanabilir. Hidroliz sadece yan zincirli halojenli organik bileşikler üzerinde etkilidir [99, D2 açıklamaları, 2005].

		Biyolojik AAT	
		Girdi	Deşarj
		AOX yıllık ortalama mg/l	
009A,B,D (2000)	Merkezi aktif karbon tesisi	1,1	0,16
009A,B,D (2002)		1,8	0,15
010A,B,D,I,X (2000)	C1-CHC'nin sıyrılması, atık su akışlarının damıtılması	14 ^{a)}	0,9 ^{a)}
010A,B,D,I,X (2003)		3,8	0,68
011X (2000)	Atık su akışlarının damıtılması	1,5	0,25
011X (2003)			0,14
012X (2000)	H ₂ O ₂ ile ıslak oksidasyon		0,3
012X (2003)			0,34
013A,V,X	Atık su akışlarının yüksek konsantrasyonlarda uzaklaştırılabilir AOX ile sıyrılması		0,4
015D,I,O,B	Yüksek basınçlı ıslak oksidasyon, adsorpsiyon/özütleme	8,5	1,7
055A,I	CHC'nin sıyrılması, aktif karbon üzerine adsorpsiyon, yakma	1,5	
059B,I	Aktif karbon üzerine adsorpsiyon	4 – 8	
068B,D,I	Kimyasal oksidasyon		1,5
069B	Özütleme	8	
082A,I	Atık su akışlarından CHC'nin uzaklaştırılması için sıyrma, rektifikasyon, özütleme kombinasyonu	1,17	
100A,I	Aktif çamura ara sıra aktif karbon ilavesi, ayırma ve bertaraf (yakma)	0,8 ^{b)}	0,3 ^{b)}
008A,I (1997)	Ayrı ön arıtma: Özütlemeler, aktif karbon adsorpsiyonu, çökeltme/filtreleme, proses değişiklikleri, biyoreaktör ve aktif karbon adsorpsiyonu kombinasyonu, ayırma ve bertaraf (yakma)	1,44	0,84
008A,I (1998)		0,75	0,42
008A,I (1999)		0,64	0,54
008A,I (2000)		0,95	0,81
008A,I (2001)		0,89	0,45
008A,I (2002)		0,70	0,40
008A,I (2003)		0,57	0,18

a) Girdi olarak en yüksek değer (14 mg/l), asetaldehit üretiminden kaynaklanan son derece iyi bozunabilir atık su akışlarından kaynaklanmaktadır (%93,4)

b) Farklı analitik yöntem, sonuç EOX olarak ifade edilir

Tablo 4.71: AOX giderimine ilişkin diğer örnekler



Şekil 4.74: Biyolojik AAT'lere giriş ve çıkıştaki AOX konsantrasyonları

Ekonomik boyut

Uygulanan arıtma tekniklerinin ekonomik boyutu.

Uygulamanın gerekçesi

Mevzuat.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[84, Meyer, 2004], bkz Tablo 4.71, *014V,I*

4.3.7.15 Atık su akışlarından AOX'in giderilmesi (2)

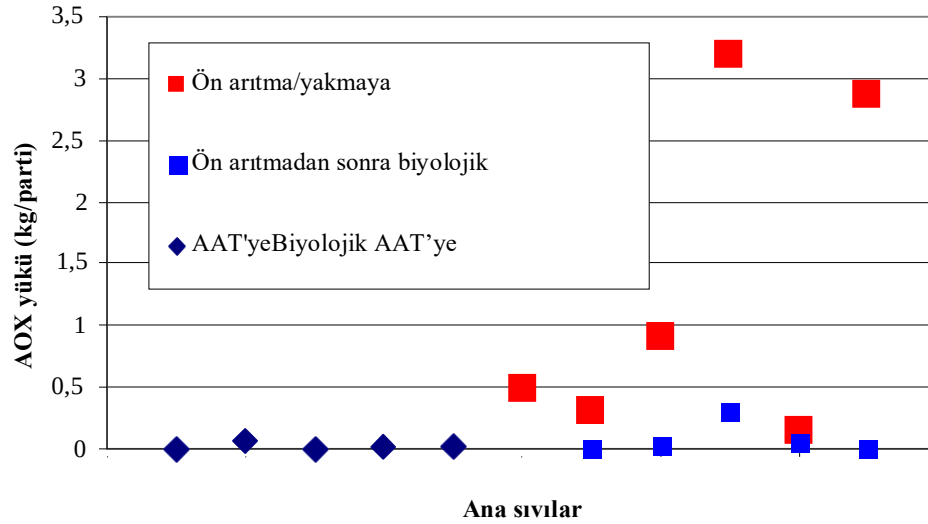
Açıklama

AOX, sulu bir çözeltideki halojenli organik bileşiklerin değerlendirilmesi için iyi oluşturulmuş bir tarama parametresidir ve iyileştirme stratejilerinin geliştirilmesi için bir dayanak teşkil eder. İlgili AOX yüküne sahip atık su akışları için ana kaynaklar, aşağıdakileri içeren prosesler/işlemlerdir:

- Halojenli çözücüler
- Halojenli ara ürünler, ürünler ve yan ürünler.

AOX'in bu atık su akışlarından giderilmesi, esas olarak refrakter organik yükler için ön arıtma tekniklerinin uygulanması veya özel arıtma teknikleri ile gerçekleştirilebilir. Şekil 4.75'te, *055A,I* tesisine ilişkin örnek gösterilmektedir. Örnek olarak, Tablo 4.72'de, biyolojik AAT'nin AOX girdi konsantrasyonu üzerinde ön arıtmanın etkisi gösterilmektedir.

Ön arıtma yapılacak bir atık su akışı seçmek için ilk kriter, >30 mg/l AOX konsantrasyonu ve biyolojik olarak yok edilebilirliktir. Sadece az sayıda partinin üretildiği durumlarda AOX yükü de dikkate alınır.



Şekil 4.75: AOX içeren atık su akışlarının arıtılması

055A,I: AOX içeren seçilmiş beş atık su akışı					
Ön arıtmasız AOX yükü (kg)	0,31	0,91	3,19	0,14	2,78
Ön arıtma sonrası AOX yükü (kg)	0,005	0,03	0,3	0,055	0,004
Biyolojik arıtma öncesi toplam 2000 m ³ çıkış suyuna eklenen AOX seviyesi					
Ön arıtmasız	3,67 mg AOX/l				
Ön arıtma ile	0,20 mg AOX/l				

Tablo 4.72: Biyolojik AAT'ye AOX girdisi üzerinde ön arıtmanın etkisinin gösterimi

Elde edilen çevresel faydalar

- Biyolojik AAT'nin yükünün azalması
- 2002: Biyolojik AAT'ye 1,53 mg/l AOX girişi (yaklaşık 2000 m³/gün)
- Halojenli organik bileşik emisyonlarının azalması
- Biyolojik AAT'de AOX için %75 – 80 biyolojik yok edilebilirliğin elde edilmesi.

Çapraz ortam etkileri

Uygulanan arıtma teknikleri için enerji ve kimyasal tüketimi.

İşletim verileri

Ön arıtma şu şekilde gerçekleştirilir:

- sıyırma
- aktif karbon üzerine adsorpsiyon
- özel reaksiyonlar
- bertaraf (yakma)

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomik boyut

Uygulanan arıtma tekniklerinin ekonomik boyutu.

Uygulamanın gerekçesi

Mevzuat.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[33, DECHEMA, 1995], [91, Serr, 2004], *055A,I*

4.3.7.16 Atık su akışlarından AOX'in giderilmesi (3)

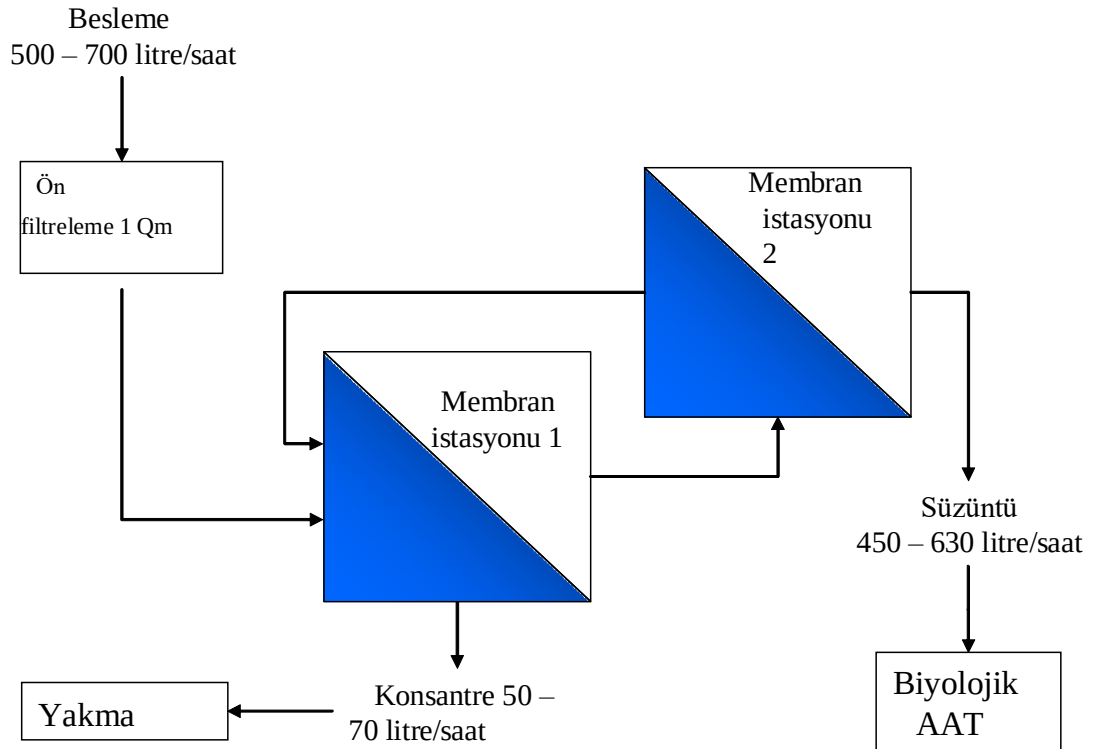
Açıklama

082A,I sahasında, yüksek derecede aktif bileşenlerin üretiminden kaynaklanan atık su akışları, ters ozmoz vasıtasıyla ön arıtmaya tabi tutulur (Bkz. Şekil 4.76). Halojenli bileşikler izlemek için yol gösterici parametre AOX'tir. Tablo 4.73'te, ön arıtma için değerlendirilen atık su akışlarının tipik özelliklerine genel bir bakış sunulmaktadır.

	Birim	Min.	Maks.	Ortalama
KOİ	mg/l	1000	25000	5000
AOX	mg/l	4	50	30
Aktif bileşen	mg/l	500	2000	1000
pH		3	8	7
Sıcaklık	°C	20	50	30

Tablo 4.73: Örnek durumda atık su akışlarının tipik özellikleri

Membran sistemi, farklı membran tipleri ile iki aşamalı bir sistem olarak gerçekleştirilmektedir. Süzüntüdeki organik yük biyolojik olarak bozunmaz ve biyolojik AAT aracılığıyla deşarj edilir. Bu durumda konsantre, proseste yeniden kullanılamaz ve bertaraf edilir (yakma).



Şekil 4.76: Atık su akışlarından AOX'in uzaklaştırılması için iki aşamalı membran düzeneği

Elde edilen çevresel faydalar

- Süzüntüde ulaşılabilir AOX: 0,5 mg/l (ortalama girdiye ilişkin %99,99 uzaklaştırma)
- Alıcı su kütlesinin yükünün azalması
- Yukarı konsantrasyon, bertaraf edilecek miktarı %90 oranında azaltır (yakma).

Çapraz ortam etkileri

Enerji tüketimi.

İşletim verileri

- ☐ iki aşamalı düzenek, poliamid, aktif kompozit tipi
- ☐ aşama 1: 8” modüller DVA 003 “geniş ara parça tipi”
- ☐ aşama 2: 8” modüller ROM 103 “standart ara parça tipi”
- ☐ yaklaşık 160 m² membran yüzeyi.

Uygulanabilirlik

Membran tipi ve yerleşimi ayırma görevine bağlıdır. Verilen örnekte membran, performans kaybı olmaksızın 4000 saat çalıştırılmıştır.

Ekonomik boyut

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın gerekçesi

Alıcı su kütlesinin yükünün azalması.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[82, Baumgarten, 2004], *082A,I*

4.3.7.17 AOX: Nano-filtreleme yoluyla atık su akışlarından iyot bileşiklerinin uzaklaştırılması

Açıklama

2,4,6-triiodin benzoik asit türevleri sıklıkla kullanıldığından, X-ışını kontrast ortamının üretiminden kaynaklanan yıkama suları yaklaşık 1000 ppm iyot içerir. İlgili bileşikler iyonik veya iyonik olmayabilir, moleküler ağırlıkları 600 ila 1600 g/mol arasındadır ve biyolojik bozunabilirlikleri düşüktür.

082A,I sahasında bu tür yıkama suları ayrı olarak toplanır ve 2 aşamalı nano-filtreleme yoluyla atık su akışından uzaklaştırılır. İlk aşamada, iyot bileşikleri 60 g/l'ye kadar konsantre edilir ve ikinci aşama, 1 ppm AOX'in altında bir süzüntü konsantrasyonu sağlar.

Elde edilen çevresel faydalar

Biyolojik AAT'nin ve alıcı su kütlesinin düşük derecede bozunabilir bir organik yükten kurtarılması.

Çapraz ortam etkileri

Enerji tüketimi.

İşletim verileri

- NFM1 membran, poliamid, negatif yüzey
- besleme: 1 m³/s (36 m³/gün düzeyinde pik akış mümkün), 20 bar, 20 °C, 3 g/l'ye kadar konsantrasyonlar
- aşama 1: 8" modüller "geniş ara parça" tipi, 100 m²
- aşama 2: 8" modüller "normal ara parça", 64 m²
- %99,97 iyot giderimi.

Uygulanabilirlik

Membran tipi ve yerleşimi ayırma görevine bağlıdır.

Ekonomik boyut

Alternatif atık su yakma ile karşılaştırıldığında, maliyetler %6 daha düşüktür.

Uygulamanın gerekçesi

Alıcı su kütlesinin yükünün azalması ve emisyon sınır değerleri.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[82, Baumgarten, 2004], *082A,I*

4.3.7.18 Atık su akışlarından CHC'lerin ve çözücülerin uzaklaştırılması

Açıklama

082A,I sahasında, çözücüler (karışımlarını) içeren tüm atık su akışları, çözücülerini uzaklaştırmak için sıyırma, rektifikasyon ve özütleme veya bu tekniklerin kombinasyonları kullanılarak arıtılır. Tablo 4.74'te, girdi ve çıktı seviyelerine genel bir bakış sunulmaktadır. Geri kazanılan çözücüler, dahili veya harici yeniden kullanım için ayrıca saflaştırılır veya sahadaki yakma fırını için yedek yakıt olarak kullanılır.

	Girdi g/l	Çıktı g/l	Uzaklaştırma	CHC içeriği
Havayla sıyırma	2 – 12		CHC'ler	< 1 mg/l
Rektifikasyon	10 – 200	0,1 – 1		< 1 mg/l
Özütlemeli rektifikasyon	50 – 200	1 - 10	Alkoller	< 1 mg/l
Özütleme	100 – 250	0,8 - 25		< 1 mg/l
		0,5 - 10	DMF	
		0,3 - 20	Alkoller	

Tablo 4.74: *082A,I* örneğinde atık su akışlarından çözücülerin uzaklaştırılması

Çözücülerin (genellikle kolayca bozunabilen) optimize edilmiş uzaklaştırılması nedeniyle, merkezi biyolojik AAT'deki KOİ giderme oranı daha düşüktür (yaklaşık %90).

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ AAT'de daha az değerli çözücü kaybı
- ☐ Biyolojik AAT'nin yoğunlaştırılmış kullanımı
- ☐ Çn arıtımı yapılmış atık sular <1 mg/l klorlu hidrokarbon içerir
- ☐ Çıkış suyunda daha düşük CHC emisyonları
- ☐ AAT'den kaynaklanan CHC'lerin yaygın emisyonlarının azaltılması.

Çapraz ortam etkileri

Enerji tüketimi.

İşletim verileri

- ☐ rektifikasyon kolonu: 3 – 4 m³/s
- ☐ özütleme: 1 m³/s
- ☐ havayla sıyırma: 1 – 2 m³/s.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Metanol geri kazanımı, düşük piyasa fiyatı nedeniyle genellikle ekonomik olarak uygun değildir. Bu, özellikle düşük metanol konsantrasyonlu atık su akışları için geçerlidir. Bölüm 4.3.5.9'da açıklandığı gibi, >14,5 g/l'lik bir metanol konsantrasyonu ekonomik durumu değiştirir

ve biyolojik bir AAT'de bozunma yerine sıyırma ve termal oksidasyonu cazip kılar.

055A,I örneği:

- ☐ toluen için hedef: 0,5 g/l
- ☐ THF/DMF için hedef: 0,3 g/l

016A,I örneği:

Çözücüler için hedef (toplam): 1 g/l

Ekonomik veya enerji dengenin yanı sıra, aktif karbon adsorpsiyonu gibi akış yönündeki ön arıtma tesislerini korumak için de çözücülerin atık su akışlarından uzaklaştırılması gerekli olabilir [99, D2 açıklamaları, 2005].

Ekonomik boyut

Arıtma maliyetleri: yaklaşık 67 EUR/m³ (2003).

Uygulamanın gerekçesi

Değerli çözücülerin geri kazanımı.

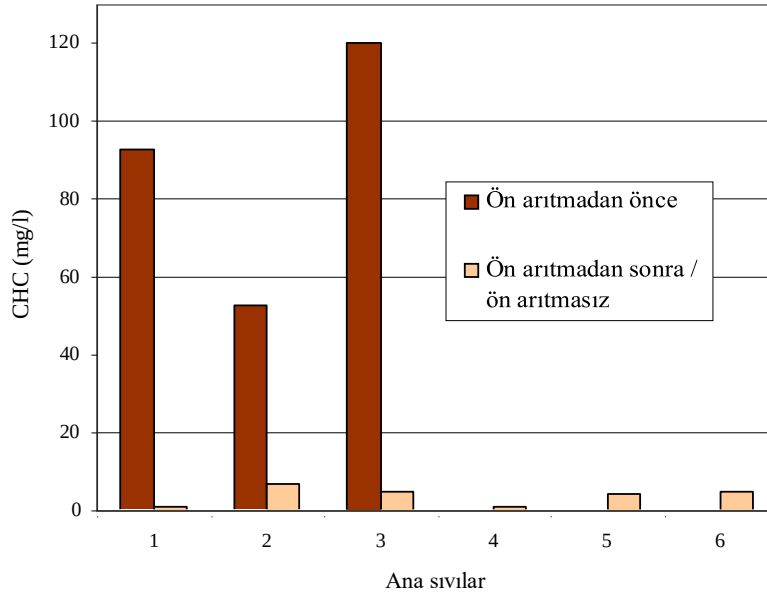
Literatür referansları ve örnek tesisler

[83, Gebauer, 1995], *055A,I*, *016A,I*, *082A,I*

4.3.7.19 Atık su akışlarından CHC'lerin uzaklaştırılması (2)

Açıklama

055A,I sahasında, başta CH_2Cl_2 (R40), HCCl_3 (R22, R38, R40, R48/20/22) gibi klorlu çözücüler olmak üzere ilgili klorlu hidrokarbon yükü içeren tüm atık su akışları ayrı ayrı toplanır ve sıyırma ve damıtma kombinasyonu ile ön arıtmaya tabi tutulur. Şekil 4.77'de, bu ön arıtmaların seçimi gösterilmektedir.



Şekil 4.77: CHC'lerin ön arıtımı

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ Çıkış suyunda daha düşük CHC emisyonları
- ☐ Biyolojik AAT'ye CHC girdisi: 0,13 mg/l 2002:
- ☐ AAT'den kaynaklanan CHC'lerin yaygın emisyonlarının azaltılması.

Çapraz ortam etkileri

Enerji tüketimi.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomik boyut

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın gerekçesi

Çevrenin ve alıcı suyun korunması.

Literatür referansları ve örnek tesisler

055A,I, *043A,I*, *088I,X*, [33, DECHEMA, 1995], [91, Serr, 2004]

4.3.7.20 Atık su akışlarından CHC'lerin uzaklaştırılması (3)**Açıklama**

014V,I sahasında, bir tampon tankından çıkan egzoz gazları ve sıyrılmış CH_2Cl_2 içeren AAT'nin her iki biyolojik aşaması, aktif karbon üzerinde adsorpsiyon ile arıtılır.

Elde edilen çevresel faydalar

AAT'den kaynaklanan CHC'lerin yaygın emisyonlarının azaltılması.

Çapraz ortam etkileri

Aktif karbon adsorpsiyonunun çapraz ortam etkileri.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomik boyut

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın gerekçesi

Yaygın emisyonların azaltılması.

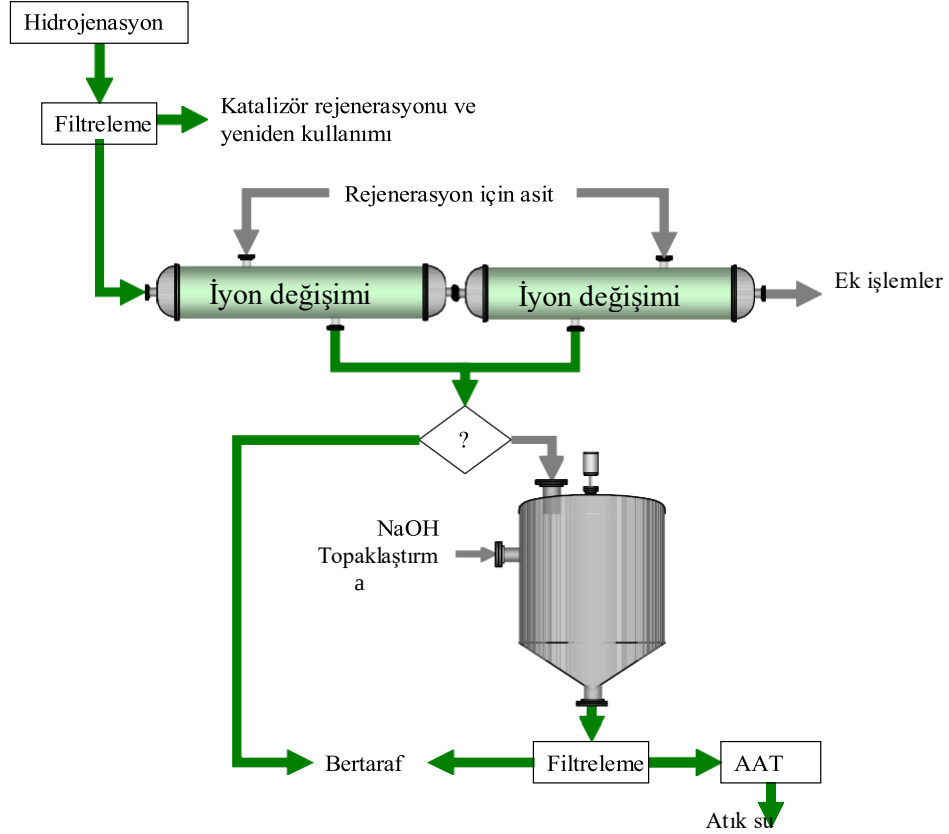
Literatür referansları ve örnek tesisler

014V,I

4.3.7.21 Proses sularından nikelin uzaklaştırılması

Açıklama

Nikel, hidrojenasyonlar için sıklıkla bir Raney nikel katalizörü olarak kullanılır. Reaksiyonun tamamlanması üzerine katalizör, rejenerasyon ve yeniden kullanım için uzaklaştırılır. Koşullara bağlı olarak, nikelin bir kısmı çözeltide kalır ve iki aşamalı bir iyon değiştiricide ek arıtma yapılması gerekir; ikinci iyon değiştirici ise yedekleme amaçlıdır. Şekil 4.78’de, *018A,I*’de çalıştırılan düzeneğe genel bir bakış sunulmaktadır.



Şekil 4.78: Proses sularından nikelin uzaklaştırılması

Elde edilen çevresel faydalar

- Ni'nin diğer proses adımlarına yayılmasının önlenmesi
- Ni konsantrasyonunun <0,5 mg/l'ye düşürülmesi
- AAT'den çıkan çamurdaki Ni yükünün azaltılması
- Ni aktif çamur performansını engellediği için AAT'nin verimliliğinin artması.

Çapraz ortam etkileri

- ek asit tüketimi
- topaklaştırma yardımcı maddelerinin tüketimi
- Ni yükünün atık sudan bir atık yoluna kayması.

İşletim verileri

- Rejenerattaki Ni 2600 ila 13500 mg/l
- parti başına miktar: 700 litre

Uygulanabilirlik

İlgili koşullara bağlı olarak, benzer düzeneklerle ağır metaller için genel olarak uygulanabilir.

Diğer durumlarda, iyon değişiminin izlediği kimyasal çökeltme sırası daha etkili olabilir [62, D1 açıklamaları, 2004].

Ağır metallerin proses sularından uzaklaştırılması organik matris ile engellenebilir (örneğin kompleks oluşumu veya iyon değiştiricinin düşük verimliliği ile) [62, D1 açıklamaları, 2004].

- **Hidroksit çökeltme:** Nikel veya diğer birçok baz metal iyonlarının çözeltileri, 7,0 ile 9,5 arasındaki pH değerlerinde sodyum hidroksit veya kostik soda veya bunların karışımları ile hemen hemen nicel olarak çökeltir. Filtre yardımcıları ve topaklaştırıcılar çok faydalıdır [62, D1 açıklamaları, 2004]
- **Sülfür çökeltme:** PPB alanına kadar, ağır metallerin saflaştırılması sülfidler, polisülfidler ve en iyi uygulamada toksik olmayan suda çözünür sodyum-trimerkaptotriazin (TMT) ile mümkündür. Nikelin örneğin TMT ile çökeltilmesi için en iyi koşullar şunlardır: 1 g Ni, pH 12'de 20 ml %15 Na₃TMT çözeltisi ve %0,5 alüminyum çözeltisi ile çökeltir. Bir dakika boyunca hızla karıştırıldıktan ve ardından 15 dakika boyunca yavaşça çalkalandıktan sonra, süzüntü, litre başına 0,4 mg'den az içerir [62, D1 açıklamaları, 2004]
- **Genel:** Tüm bu su arıtma prosesleri kombinasyon halinde de başarılı sonuçlar verir [62, D1 açıklamaları, 2004].

Ekonomik boyut

İyon değiştiriciler sonraki proses adımları için kaçınılmaz olduğundan, sadece rejeneratın arıtılması/bertaraf edilmesi maliyetleri Tablo 4.75'te karşılaştırılmıştır:

Harici bertaraf	EUR (2001)	Çökeltme ve filtreleme	EUR (2001)
Depolama tankı için sermaye maliyeti	216000 – 254000	Kızak ünitesi ve filtreler	178000 +/-%10
Bertaraf maliyetleri	185000/yıl	Mühendislik	25000
		AAT'de müteakip arıtma	

Tablo 4.75: Bertaraf etme maliyetlerine kıyasla rejeneratın çökeltilmesi ve filtrelenmesine ilişkin maliyetler Para birimi, 1 EUR = 0,787564 IEP kullanılarak IEP'den EUR'ye dönüştürülmüştür

Ekonomik faydalar:

- AAT'nin performansının artması
- AAT'den gelen çamur için daha düşük bertaraf etme maliyetleri.

Uygulamanın gerekçesi

- sonraki işlemlerde Ni'den kaçınılması
- Ağır metaller için emisyon sınır değerleri.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[15, Köppke, 2000], *018A,I*

4.3.7.22 Atık su akışlarından ağır metallerin uzaklaştırılması

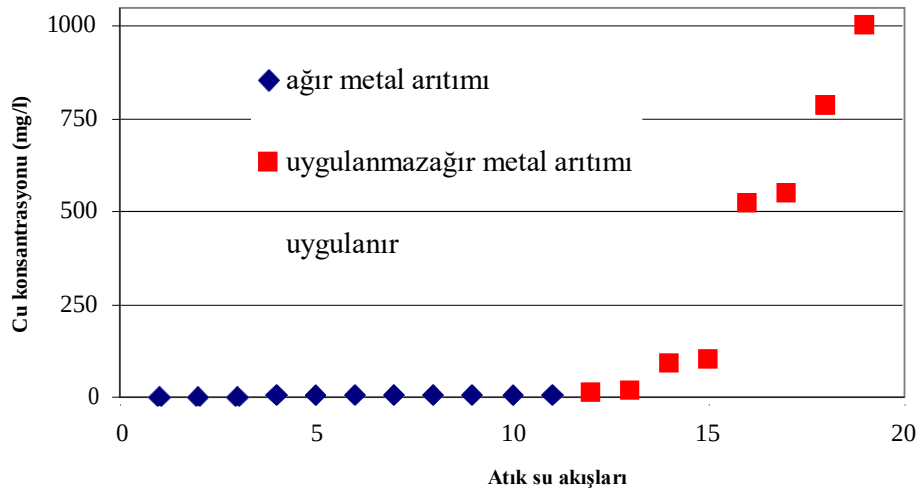
Açıklama

Ağır metal yüklü atık su akışlarının ana kaynakları şunlardır:

- metalizasyonlar, oksidasyonlar, reaktan olarak ağır metallerle indirgeme veya
- ağır metallerin katalizör olarak kullanıldığı prosesler.

Atık su akışı örnekleri için Tablo 2.17'ye bakınız. *068B,D,I* sahasında ağır metaller yaygın olarak örneğin metalizasyon için kullanılmaktadır ve oluşturulan atık su akışları ayrıca ağır metal kompleks bileşikleri içerir. Bu atık su akışları, gerektiğinde metal kompleks bileşiklerinin yok edilmesi için uygulanan bir adım da dahil olmak üzere ağır metal içeriğini uzaklaştırmak için ayrı ayrı arıtılır.

Şekil 4.79'da, ağır metal içeren atık su akışlarının ağır metal arıtımı için nasıl seçildiği gösterilmektedir ve Tablo 4.76'da, biyolojik AAT öncesi ve sonrası toplam çıkış suyu için sonuç değerleri verilmiştir. Ağır metal arıtımı yapılmadan biyolojik arıtma tesisine yönlendirilen tüm atık su akışları <5 mg/l Cu, Cr, Ni veya Zn içerir.



Şekil 4.79: Ağır metaller için arıtma yapılacak atık su akışlarının seçimi

		AAT öncesi *068B,DI* kaynaklı ağır metaller	AAT'den deşarj edilen ağır metalle r
		Yıllık ortalama mg/l	
Çökeltme ve filtreleme Na ₂ S ₄ O ₄ , çökeltme, filtreleme ile ağır metal kompleks bileşiklerinin imhası	Cu	0,41	0,02
	Cr	0,31	0,03
	Ni	0,08	0,03
	Zn	0,49	
	Pb	0,1	
	Cd	0	
	Hg	0,004	

Tablo 4.76: Atık su akışlarından ağır metallerin uzaklaştırılması ve meydana gelen emisyon seviyesi
Ağır metal arıtımından sonra atık sular diğer atık sularla karıştırılır (seyreltme).

Elde edilen çevresel faydalar

- Biyolojik AAT'nin yükünün azalması
- Suya salınan ağır metal emisyonlarının azalması.

Diğer örnekler Tablo 4.77’de verilmiştir.

			AAT öncesi referans tesisten gelen ağır metaller	AAT’den deşarj edilen ağır metaller
			Yıllık ortalama, mg/l	
Çökeltme, filtreleme	015D,I,O,B ¹	Cr	0,13	0,05
		Cu	0,29	0,14
	014V,I ²	Ni	0,07	0,03
	010A,B,D,I,X (2003)	Cr	0,05	0,004
		Cu	0,10	0,007
		Ni	0,10	0,04
		Zn		0,017
	009A,B,D (2002)	Cr	0,04	0,003
		Cu	0,03	0,007
		Ni	0,03	0,02
		Zn	0,15	0,04
	013A,V,X	Ni		0,03

Ağır metal arıtımından sonra atık sular diğer atık sularla karıştırılır (seyreltme).
¹ *015D,I,O,B*: Cu kompleks bileşiklerinin yok edilmesi (ıslak oksidasyon)
² *014V,I* yıkamadan önce ağır metalleri (özellikle Zn) egzoz gazlarından uzaklaştırır

Tablo 4.77: Ağır metallerin uzaklaştırılması için diğer örnekler ve meydana gelen emisyon seviyeleri

Çapraz ortam etkileri

Uygulanan arıtma teknikleri için enerji ve kimyasal tüketimi.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

068B,D,I referans tesisinde ağır metaller yoğun bir şekilde kullanılmaktadır ve biyolojik AAT'ye girmeden önce elde edilen ağır metal seviyeleri en kötü durumu göstermektedir.

Ön arıtma ve biyolojik atık su arıtma kombinasyonu ile karşılaştırıldığında eş değer giderim seviyeleri gösterilebilirse, biyolojik arıtmanın saha içinde yapılması ve arıtma çamurunun yakılması şartıyla sadece biyolojik atık su arıtma prosesi kullanılarak toplam çıkış suyundaki ağır metaller giderilebilir [117, TWG 2 açıklamaları, 2005].

Ekonomik boyut

Uygulanan arıtma tekniklerinin ekonomik boyutu

Uygulamanın gerekçesi

Mevzuat, biyolojik AAT'nin yükünün azaltılması ve ağır metal yüklerinden kaynaklanan çamurlar.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[91, Serr, 2004], *014V,I*, *015D,I,O,B*, *068B,D,I*

4.3.7.23 Atık su akışlarından iyodun geri kazanımı

Açıklama

015D,I,O,B sahasında, alkilasyon için iyot alkil bileşikleri kullanılır. İyot, hedef molekülün bir parçası olmadığı için, faz ayırımından sonra atık su akışlarında I⁻ stoikiometrik olarak kalır. Bu atık su akışı en yüksek yükü içerdiğinden, ilk faz ayırma adımından elde edilen ana sıvıdan iyot geri kazanılır.

Atık su akışları	I ⁻ konsantrasyonu	I ⁻ yükü	I ⁻ geri kazanımı?
Ana sıvı	92 g/l	550 kg/parti	Evet
Yıkama suyu 1	16 g/l	48 kg/parti	Hayır
Yıkama suyu 2	1,5 g/l	4,5 kg/parti	Hayır

Tablo 4.78: İyot içeren atık su akışlarına örnekler

İyot, pH ayarlaması, NaSO₃ ile oksidasyon, CuSO₄ ilavesi ve çökeltinin filtrelenmesi ile CuI olarak geri kazanılır.

Elde edilen çevresel faydalar

Havaya emisyon salımı yerine yeniden kullanım/satış için değerli materyalin geri kazanılması.

Çapraz ortam etkileri

Kimyasal tüketimi.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomik boyut

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın gerekçesi

Değerli malzemenin geri kazanımı.

Literatür referansları ve örnek tesisler

015D,I,O,B

4.3.7.24

Yüksek P yükleri içeren atık su akışlarının bertaraf edilmesi

Açıklama

Biyolojik AAT ve alıcı suyu daha yüksek yüklerden kurtarmak için yüksek fosfor yükü içeren atık su akışları ayrıştırılarak *055A,I* sahasında ayrı olarak bertaraf edilmektedir. Tablo 4.79’da, bu ana sızılarının örnekleri gösterilmektedir.

	Toplam P	Parti başına miktar	Parti başına P yükü	H ₃ PO ₄ içeriği
Ana sıvı 1	130 g/l	0,5 m ³	65 kg	Ağırlıkça %34
Ana sıvı 2	181 g/l	1,5 m ³	271,5 kg	

Tablo 4.79: P içeren ve bertaraf edilmesi gereken ana sızılar

Elde edilen çevresel faydalar

Biyolojik AAT ve alıcı suyun yüksek P yüklerinden kurtarılması.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomik boyut

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın gerekçesi

Biyolojik AAT ve alıcı suyun yükünün azaltılması.

Literatür referansları ve örnek tesisler

055A,I

4.3.8 Toplam çıkış suyunun arıtımı ve ilgili emisyon seviyeleri

4.3.8.1 Toplam çıkış suyundaki ağır metaller için ulaşılabilir değerler

Açıklama

Almanya'dan [31, Avrupa Komisyonu, 2003] için numune alınan ve sağlanan veriler, tipik kimyasal sahaları için toplam çıkış suyunda (atık suyun yağmur veya soğutma suyuyla seyreltilmesi olmadan) aşağıdaki değerlerin elde edildiğini göstermiştir. Özellikle organik ince kimyasalların üretiminden kaynaklanan, başta Zn, Cu ve Ni olmak üzere ağır metaller için biraz daha yüksek değerler, daha küçük tesislerde yeterli ön arıtmaya rağmen mümkündür (bkz. Tablo 4.80).

Parametre	Ulaşılabilir emisyon değerleri (mg/l)			
	Cr	Cu	Ni	Zn
Ağır metalin kasıtlı kullanımı (ön arıtma uygulanarak)	0,05	0,1	0,05	0,1

Tablo 4.80: Toplam çıkış suyundaki ağır metaller için elde edilebilir değerler

Elde edilen değerlerde, biyolojik AAT'lerdeki metallerin uzaklaştırılması, yalnızca başka bir ortama geçiş (örneğin, atık su arıtma çamurunun gübre olarak kullanılmasından) olmadığında hesaba katılmaktadır.

Elde edilen çevresel faydalar

Alıcı suyun ağır metal yüklerinden kurtarılması.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilirlik.

Ekonomik boyut

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın gerekçesi

Alıcı suyun ağır metal yüklerinden kurtarılması.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[50, UBA, 2001]

4.3.8.2 Toplam çıkış suyunun H₂O₂ ile kimyasal oksidasyon yoluyla ön arıtımı

Açıklama

004D,O bir KOBİ'dir ve çok amaçlı bir tesiste organik boyalar (esas olarak azo boyaları) ve optik parlaticılar (stilben tipi) üretmektedir. Düşük derecede biyolojik yok edilebilirlik (ve yoğun renk) nedeniyle, tüm proses suları, kentsel kanalizasyon sistemine deşarj edilmeden önce depolanır ve Fenton reaktifi (H₂O₂/katalizör) ile sürekli oksidasyon yoluyla ön arıtmaya tabi tutulur. Ön arıtma, standart bir karıştırılmalı tank reaktöründe gerçekleştirilir.

Elde edilen çevresel faydalar

- Biyolojik bozunabilirliği düşük olan organik yükün kimyasal oksidasyonu
- Biyolojik arıtmadan önce %95'e varan KOİ giderimi
- Kalan KOİ'nin biyolojik bozunabilirliğinin daha yüksek olduğu varsayılmaktadır.

Çapraz ortam etkileri

- Kimyasal Tüketimi
- Enerji Tüketimi.

İşletim verileri

• üretim çıktısı:	Yılda 40000 m ³ (günde yaklaşık 150 m ³)
• girdi tuzu içeriği:	%10
• koşullar:	110 °C ve 1 bar
• ön arıtmaya KOİ girişi:	5000 mg/l (günde 750 kg)
• ön arıtma ile KOİ giderimi:	kalma süresine ve H ₂ O ₂ dozajına bağlıdır, %95'e kadar, aslında %80
• ön arıtma sonrası KOİ yükü:	günde 38 kg (%95 giderim) günde 150 kg (%80 giderim)

Uygulanabilirlik

- ☐ Biyolojik arıtmanın yeterli giderime yol açmadığı durumlarda uygulanabilir
- ☐ Toplam çıkış suyunun düşük organik yüklere sahip yıkama, temizleme ve durulama sularını içerdiği durumlarda, ön arıtma yalnızca yüksek refrakter yüklere sahip atık su akışlarına uygulandığında etkilidir (ayrıca bkz. Bölüm 4.3.7.10).
- ☐ Seçilen atık su akışlarının H₂O₂ ile kimyasal oksidasyon yoluyla arıtılmasına ilişkin bir örnek Bölüm 4.3.7.7'de verilmiştir.

Diğer örnekler Tablo 4.81’de verilmiştir:

Referans tesis	Üretim çıktısı m ³ /saat (maks.)	ppm KOİ girişi (maks.)	ppm KOİ çıkışı	Kirleticiler	%100 oksidasyona bağlı ortalama H ₂ O ₂ tüketimi (kg/m ³)	EUR cinsinden yatırım maliyetleri	İşletme maliyetleri
108B,I	8	15000	5000	Anilin, piridin, tiyofen, diğer toksik organik bileşikler	15	500000	10
109A,V	5	5000	1500	Bozunmayan bileşikler, organik çözücüler	7	500000	5
110B	2	5000	500	Glifosat, diğer toksik organik bileşikler	10	450000	8
112X	100	3500	2500	Merkaptobenzotiyazol ve diğerleri	2	1900000	1,3

Tablo 4.81: H₂O₂ ile kimyasal oksidasyon uygulaması örnekleri

Ekonomik boyut

İşletme maliyetleri: 1 – 1,5 EUR/kg giderilen KOİ. Ayrıca bkz. Tablo 4.81

Uygulamanın gerekçesi

KOİ yüklerinin azaltılması. Planlanan kentsel biyolojik AAT'nin yükünün azaltılması.

Literatür referansları ve örnek tesisler

004D,O, [58, Serr, 2003], [99, D2 açıklamaları, 2005]

4.3.8.3 Saha dışı yerine saha içi biyolojik AAT

Açıklama

016A,I İsveç'te iki farmasötik üretim tesisine sahiptir. Çıkış suyu daha önce kentsel atık su arıtma tesisine deşarj ediliyordu, ancak araştırmalar kentsel atık su arıtma tesisindeki biyolojik arıtmanın *016A,I* çıkış suyu nedeniyle periyodik olarak bozulduğunu göstermiştir. Ayrıca, bazı organik maddeler bozunmuyordu ve alıcı su yoluna giden çıkış suyunda tespit ediliyordu. *016A,I*, alıcı su yoluna doğrudan deşarj için kabul edilebilir kalitede bir çıkış suyu üretmek amacıyla arıtmayı iyileştirmeye ve kendi atık su akışları için özel bir proses oluşturmaya karar verdi.

Elde edilen çevresel faydalar

- Düşük performanslı birlikte arıtmanın saha içinde özel arıtma ile değiştirilmesi
- Sahada arıtma, çok amaçlı sahalardan kaynaklanan atık su akışlarının ve ilgili arıtma performansının ve alıcı sulara yapılan deşarjların etkili bir şekilde kontrol edilmesini, yönetilmesini ve izlenmesini sağlar
- Endüstriyel çıkış sularıyla kanalizasyon sistemine bırakılan uçucu bileşiklerden kaynaklanan risklerin önlenmesi.

Çapraz ortam etkileri

- Sahada arıtma, besin maddeleri eklenmesini içerebilir ve akış ile yüklerin dengelenmesi için ek tampon hacmi gerektirebilir
- Münferit durumlarda zor bileşikler sadece engelleme eşik konsantrasyonunun (birlikte arıtmada mevcuttur) altında bozunabilir.

İşletim verileri

İlgili duruma bağlıdır.

Uygulanabilirlik

Mevcut saha dışı düzenlemelere (sözleşmeler, tesis yerleşimi dahil) sahip mevcut tesisler için, saha içi bir AAT'ye geçiş daha büyük bir engel teşkil eder.

Ekonomik boyut

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın gerekçesi

Belediye AAT'sinde bir bozulmanın ve AAT çıkış suyu kalitesinde ortaya çıkan sorunların önlenmesi. Alıcı sulara KOİ salımlarının azaltılması.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[52, Berlin, 2000], *016A,I*

4.3.8.4 Kentsel atık su ile ortak arıtma

Açıklama

Bir OFC sahasından kaynaklanan atık su ile kentsel atık suyun ortak arıtımında, ne sinerjistik ne de antagonistik etkiler yoktur; yani artık yükler basitçe toplanabilir. Ancak, ortak arıtmanın avantajları ve dezavantajları olabilir (bkz. **Elde edilen çevresel faydalar** ve **Uygulanabilirlik**). Riskleri en aza indirmek için, atık su arıtma tesisine beslenen atık su akışlarını nitrifikasyonu engelleyen herhangi bir faktör açısından dikkatle incelemek ve uygunsa, kritik kısmi akışları ön arıtma ile iyileştirmek veya ölçümlü kontrol altında besleme yapmak önemlidir.

Su ekonomisi nedeniyle ve nitrifikasyon arızaları sırasında meydana gelen azot emisyonlarını en aza indirmek için, uygun olduğu durumlarda amonyak geri dönüşümü ile birlikte amonyumla kirlenmiş atık su akışlarını fiziko-kimyasal olarak ön arıtmaya tabi tutmak çoğu zaman uygun olabilir.

Ortak atık su arıtımı durumunda, her zaman, azot gideriminin genel olarak ayrı atık su arıtımı durumuna kıyasla daha kötü olmaması sağlanmalıdır.

Ortak arıtmanın özel bir durumu olarak, kimyasal atık suların kontrollü bir şekilde kentsel atık su arıtma tesislerine verilmesinin faydalı olduğu kanıtlanmıştır. Bunların örnekleri arasında, konsantre ve kolayca bozunabilir kısmi akışların anaerobik aşamaya (çürütme kulesi) veya denitrifikasyon aşamasına özel ölçümler yapılarak verilmesi yer alır.

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ Besin maddesi koşullarının iyileştirilmesi
- ☐ Atık su sıcaklığının ve dolayısıyla bozunma kinetiğinin optimize edilmesi
- ☐ İki atık su akışının günlük eğrileri uygun şekilde yapılandırılmışsa veya birbiriyle eşleştirilebiliyorsa, besleme yüklerinin eşitlenmesi
- ☐ Konsantrasyonları toksik aktivitenin kritik eşik değerleri altına düşürerek atık su bileşenlerinin toksik ve engelleyici etkilerinin bastırılması.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

İlgili duruma bağlıdır.

Uygulanabilirlik

Ayrı değerlendirme yapılması gerekir. Aşağıdaki durumlarda uygulanamaz:

- ☐ Ağırlıklı olarak kombine kanalizasyon sistemi tarafından boşaltılan kentsel alanlarda ve nispeten yüksek yağış durumunda, kirletici deşarjının artmasına ve nitrifiye edici bakterilerin ve nispeten uzun üreme süresine sahip diğer bakterilerin ortak atık arıtma tesisi çıkış suyundan dışarı atılmasına yol açan hidrolik aşırı yüklemeler meydana gelebilir.
- ☐ Üretimle ilgili işletme hataları nedeniyle azalan temizleme oranları, ortak bir arıtma tesisi durumunda, kentsel atık su fraksiyonu da yetersiz şekilde arıtıldığından, su kirliliğinin artmasına yol açar.
- ☐ Bazıları düşük konsantrasyonlarda olan birçok kimyasal, nitrifikasyonu engelleyebilir. Nitrifikasyonun çökmesinden sonra, yeterli azot gideriminin tekrar sağlanabilmesi için birkaç hafta geçmesi gerekebilir.

Çok sayıda bilinmeyen metabolit ve yan ürün içeren karmaşık çıkış suları için kentsel atık su ile ortak arıtma uygulanamaz. Bu atık sular için sahada biyolojik AAT tercih edilmelidir [99, D2 açıklamaları, 2005].

Genel olarak, arıtma tesisi ne kadar büyükse, biyolojik arıtma prosesi o kadar stabildir ve elde edilen sonuçlar o kadar iyidir [117, TWG 2 açıklamaları, 2005].

Ekonomik boyut

Atık su ve kanalizasyon çamurunun birlikte arıtılması, münferit durumlarda, sermaye ve işletme maliyetlerinden tasarruf sağlayabilir.

Uygulamanın gerekçesi

Maliyet tasarrufu.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[62, D1 açıklamaları, 2004] ve OFC sektörlerinden birçok örnek

4.3.8.5 Saha dışı atık su arıtmanın etkinliğinin gösterilmesi

Açıklama

001A,I'nın atık suları nihai olarak bir kentsel AAT'de arıtılmaktadır. Bozunma/giderim, ilgili parametreler (örneğin KOİ/TOC, AOX, toplam P) için numunelerin toplanması ve karıştırılması ve kentsel AAT'deki koşulların simülasyonu ile bu numuneler üzerinde bozunma/giderim testi yapılmasıyla kanıtlanmıştır.

Elde edilen çevresel faydalar

Saha dışındaki bir AAT'de performansın değerlendirilmesini sağlar.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

- ☐ Sıklık: üç ayda bir
- ☐ Aerobik arıtma simülasyonu: Zahn-Wellens testi (ayrıca bkz. Bölüm 4.3.1.3).

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomik boyut

Numune alma ve test için ek maliyetler.

Uygulamanın gerekçesi

Atık suların saha dışında arıtımının performansının kanıtlanması.

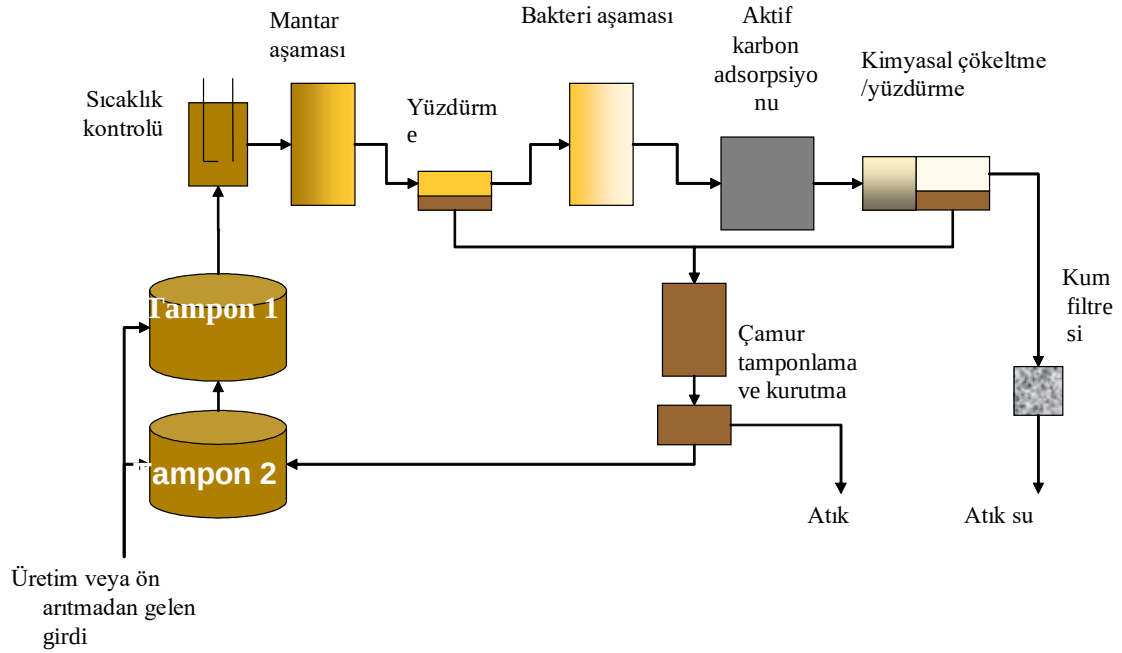
Literatür referansları ve örnek tesisler

001A,I (değişikliklerle: *007I*, *021B,I*)

4.3.8.6 Toplam çıkış suyunun arıtılması

Açıklama

Atık suyun organik yükünün azaltılmasında en önemli adım, toplam çıkış suyunun arıtılmasıdır. Entegre tedbirler ve seçilen atık su akışlarının ön arıtımı, biyolojik arıtmaya oldukça müsait bir toplam çıkış suyu elde edilmesini sağlar. Çok amaçlı üretimden gelen girdinin değişiklik göstermesi nedeniyle, biyolojik aşamada girdinin değişen yük ve özellikleriyle (toksikite, biyolojik bozunabilirlik) başa çıkılması kaçınılmaz bir gerekliliktir. Şekil 4.80’de, bu zorluğun (özellikle OFC sektörleri için tipiktir) iyi performansla üstesinden gelmeye yönelik güvenilir bir düzenek gösterilmektedir. Bu düzenekte, iki biyolojik arıtma aşaması, aktif karbon adsorpsiyonu, kimyasal çökeltme (fosfor giderimi) ve kumlu filtreleme yer alır.



Şekil 4.80: Toplam çıkış suyunun iki biyolojik ve bir aktif karbon aşamalı arıtımı

Elde edilen çevresel faydalar

- Organik yük giderimi: %97 (2001)
- Azot giderimi: %80
- Fosfor giderimi: %98,5 (2001)
- Yüksek toksisite azaltımı, toksisite şoklarına karşı yüksek kararlılık
- Düşük derecede bozunurluğa sahip kalan maddeler için de etkilidir.

Çapraz ortam etkileri

Diğer biyolojik arıtma tesislerine kıyasla ek etkilere neden olmaz. Aktif karbonun geri dönüştürülmesi veya bertaraf edilmesi gerekir.

İşletim verileri

- kapasite: 2000 m³/gün
- giriş sıcaklığı: 29 – 30 °C
- kalma süresi: 30 saat
- tampon hacmi: 2 x 4000 m³
- mantar aşaması: biyo-film, pH 4/%75 organik yük giderimi
- bakteri aşaması: biyo-film, pH 8/girdiyle ilgili %90 organik yük giderimi. Biyolojik

aşamalardan önce adsorpsiyon ile düşük derecede bozunabilir atık su akışlarının ön arıtımı.

Uygulanabilirlik

İlgili düşük derecede bozunabilir veya toksik atık su akışları için uygun bir ön arıtma ile birlikte kullanıldığında, geniş kapsamlı bir uygulanabilirlik beklenir.

Verilen örnek, olası tek güvenilir düzenek değildir. Daha fazla bilgi için bkz. [31, Avrupa Komisyonu, 2003] ve özellikle Ek 7.6.1 ve Ek 7.6.2'de açıklanan örnekler.

Biyolojik arıtmadan sonra toplam çıkış suyuna bir aktif karbon adsorpsiyonunun uygulandığı diğer örnekler:

- ☐ *009A,B,D*
- ☐ *082A,I*
- ☐ *089A,I* AOX koruması olarak.

Ekonomik boyut

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın gerekçesi

Bir kentsel AAT'de ortak arıtmanın düşük performansı.

Literatür referansları ve örnek tesisler

016A,I

4.3.8.7 Biyolojik AAT'lerin korunması ve performansı (1)

Açıklama

Biyolojik bozunmayı engelleyen toksik atık su akışlarını önlemek için uygun önlemler alındığında, biyolojik AAT'deki biyolojik bozunma potansiyelinden tam olarak yararlanılması durumunda %99'un üzerinde ortalama BOİ₅ giderme oranlarına ulaşılabileceği varsayılmaktadır. Tablo 4.82'de, toksisite ve askıda katı maddeler için ulaşılabilir emisyon değerleri gösterilmektedir.

Parametre		Ulaşılabilir emisyon değeri	Birim
Askıda katı maddeler		10 – 20	mg/l
Toksisite	Balıklar için LID _F	2	En düşük etkisiz seyreltme (LID) ¹
	Su pireleri için LID _D	4	
	Algler için LID _A	8	
	Işıldayan bakteriler için LID _L	16	
¹ Açıklama için Terimler Sözlüğünde “LID” başlığına bakınız.			

Tablo 4.82: Biyolojik AAT sonrası ulaşılabilir emisyon değerleri

Biyolojik arıtma tesisinin korunması şu şekilde sağlanır:

- toksik atık su akışlarının ayrıştırılması ve ön arıtımı veya bertaraf edilmesi (yakılması)
- örneğin otomatik biyolojik test ekipmanları (“toksimetre”), çamur aktivitesinin ölçümü veya duyarlı üretim proseslerinin karakteristik parametrelerinin kontrol edilmesiyle artırılmamış atık suyun izlenmesi
- organik yük, azot yükü veya tuz konsantrasyonları (özellikle 10 g/l'nin üzerinde tuz konsantrasyonları meydana geliyorsa) açısından girdi kalitesi dalgalanmalarını önlemek için yeterli tampon hacminin sağlanması
- biyolojik arıtma tesisinin biyotik ortamına zarar verebilecek öngörülemez kontamine olmuş atık suları ayırmak için tutma hacminin sağlanması
- üretim ve AAT tesisleri arasında gelişmiş iletişim prosedürlerinin uygulanması (örneğin proseslerden kaynaklanan öngörülemez deşarjlar hakkında bilgi).

Askıda katı maddeler için elde edilen emisyon seviyelerine ilişkin örnekler (yıllık ortalamalar):

- 014V,I 10 mg/l
- 011X >10 mg/l
- 008A,I 10,4 mg/l
- 081A,I 17 – 20 mg/l
- 036L 20 mg/l

Elde edilen çevresel faydalar

- biyolojik AAT'nin korunması
- alıcı suyun oksijen ihtiyacından, askıda katı maddelerden ve toksisiteden kurtarılması.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

İlgili duruma bağlıdır.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Akut toksisitenin yanı sıra, diğer ilgili unsurlar kronik toksisite, biyolojik birikim ve endokrin bozulma olabilir. Biyolojik birikim ve endokrin bozulma için test protokolleri hala geliştirilme aşamasındadır [99, D2 açıklamaları, 2005].

Ekonomik boyut

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın gerekçesi

Biyolojik AAT'nin korunması ve alıcı suyun oksijen ihtiyacından, askıda katı maddelerden ve toksisiteden kurtarılması.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[50, UBA, 2001]

4.3.8.8 Biyolojik AAT'lerin korunması ve performansı (2)

Açıklama

100A,I, özellikle azot giderimi ile ilgili olarak istikrarlı performans sağlamak için saha içindeki biyolojik AAT'lerini güçlendirmektedir. Gelecekteki sistem bir A/B sistemi olacaktır. A adımında, giriş suyu, KOİ'nin uzaklaştırılması ve organik N'nin amonifikasyonu ile toksik maddelerden arındırılacaktır. B adımında, nitrifikasyon/denitrifikasyon ve hızla biyolojik olarak bozunabilir bir C kaynağının eklenmesi ile $\text{NH}_4\text{-N}$ uzaklaştırılacaktır. Tablo 4.83'te, mevcut düzenek ve ortaya çıkan N emisyon seviyeleri gösterilmektedir.

Mevcut koşullar altında, tamponlama ve ön arıtmaya rağmen performans şunlardan etkilenmektedir:

- a) Belirli parti üretimleri ile yüksek oranda ilişkili olan N girdisindeki değişiklikler
- b) Toksik girdiler.

Şekil 4.81'de, üç örnek dönem için ortaya çıkan emisyon seviyeleri gösterilmektedir:

1. dönemde, mevcut sistemle ortalama 10 – 20 mg/l inorganik N emisyon değeri elde edilmiştir.

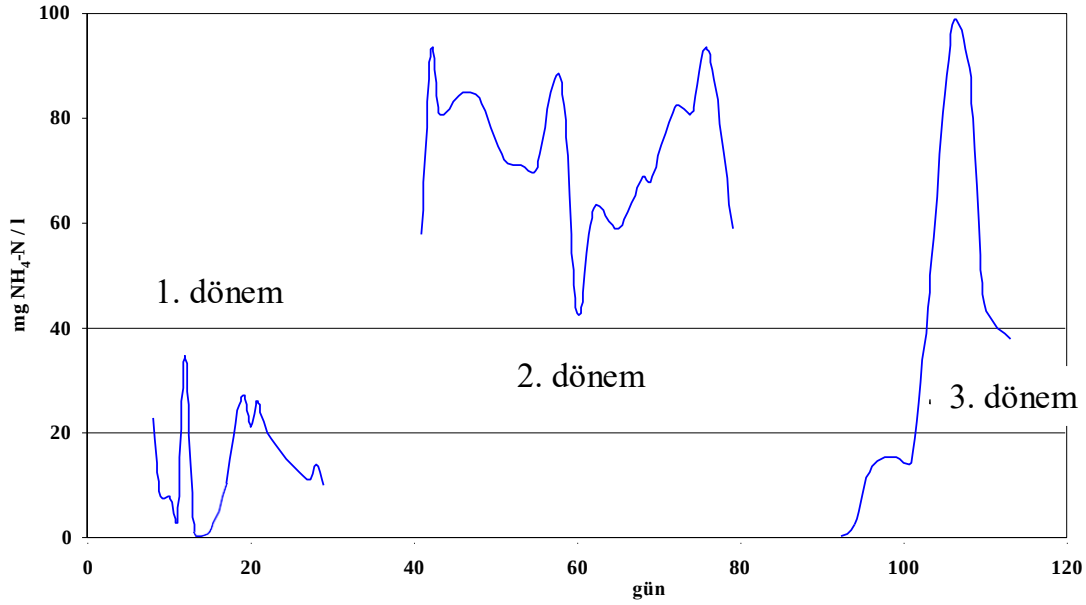
² Bu dönemde oldukça kararlı ve düşük yükler altında NO^- ve NO^- neredeyse sıfırdır (veriler gösterilmemiştir). Ortalama $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonu 14.8 mg/l olmuştur.

2. dönemde, N yükleme hızı büyük ölçüde artmış ve sonuç olarak, bir aydan fazla bir süre için ortalama 73,7 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonuna ulaşılmıştır. Atık suda bulunan bir veya daha fazla ürünün toksisitesi nedeniyle, mikroorganizma popülasyonu daha yüksek N yükleme hızlarına uyum sağlayamamıştır.

3. dönemde, belirli bir üretim operasyonunun bir sonucu olarak çamur yükleme hızında 10 kat artışla sonuçlanan bir azot pikinin etkisi görülmüştür. Artık toksisite olma ihtimali olsa da, sistemin hızlı bir şekilde toparlanması gözlemlendiğinden bu beklenmemektedir.

Giriş suyu	2000 m ³ /gün Toplam N: 20 – 120 mg/l İnorganik N: Toplam N'nin %10'u		
Tampon	2800 m ³		
Nötralizasyon			
1. Berraklaştırma			
Damlatmalı filtreler	3160 m ³		
2. Berraklaştırma			
Aktif çamur	8000 m ³		
3. Berraklaştırma			
Çamur yükleme hızı	0,1 kg KOİ/kg VSS.d 6 g N/kg VSS.d		
	2002 ortası – 2004 ortası verileri		
	NH ₄ -N	NO ₃ -N	NO ₂ -N
	mg/l		
Ortalama	33,8	12,2	4,4
75. yüzdelik dilim	59,0	15,6	1,0
90. yüzdelik dilim	84,6	51,4	8,8

Tablo 4.83: İyileştirmeden önce mevcut biyolojik AAT'nin düzeni ve N emisyon seviyeleri



Şekil 4.81: 2002'den 2004'e kadar seçilen üç dönem için NH₄-N emisyonu seviyeleri

Elde edilen çevresel faydalar

- Biyolojik AAT'nin istikrarlı performansı
- Güçlendirmeden sonra planlanan: 10 – 20 mg/l inorganik N (ortalama).

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomik boyut

Güçlendirme maliyetleri.

Uygulamanın gerekçesi

Biyolojik AAT'nin istikrarsız çalışması.

Literatür referansları ve örnek tesisler

100A,I

4.3.8.9 KOİ giderme oranları: Atık su akışları

Açıklama

Yüksek refrakter yükler içeren atık su akışları için ayırma (ayrıca bkz. Bölüm 4.3.7.10, 4.3.7.11, 4.3.7.12) ve biyolojik AAT'de arıtmadan önce veya arıtma yerine müteakip ön arıtma ile %95'in üzerindeki KOİ giderme oranlarına ulaşılır.

Yeterli ön arıtma teknikleri şunları içerir:

- aktif karbon adsorpsiyonu tesisi (örnek: *009A,B,D*)
- yüksek basınçlı ıslak oksidasyon (örnek: *015D,I,O,B*)
- düşük basınçlı ıslak oksidasyon (*014V,I*)
- atık su akışlarının buharlaştırılması ve yakılması (*040A,B,I*).

Elde edilen çevresel faydalar

Alıcı sulara KOİ salımlarının etkili bir şekilde azaltılması.

Çapraz ortam etkileri

Uygulanan ön arıtma tekniğine bağlıdır.

İşletim verileri

Uygulanan ön arıtma tekniğine bağlıdır.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomik boyut

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın gerekçesi

Alıcı sulara KOİ salımlarının azaltılması.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[50, UBA, 2001]

4.3.8.10 KOİ emisyon seviyelerinin ve giderme oranlarının anlaşılması

Açıklama

Bir OFC sahasından çıkan toplam çıkış suyu, atık suyun bir alıcı su kütlesine bırakılmasından önce genellikle sahada veya saha dışında biyolojik bir AAT'de arıtılır. Toplam çıkış suyunun diğer arıtma teknikleri ile arıtılması istisnadır (bkz. Tablo 4.84).

	Toplam çıkış suyunun alternatif arıtımı	
	Uygulanan teknik	Gerekçe
067D,I	Islak oksitleme	Bozunmayan organik yük
045E	Buharlaştırma	Yerel meteorolojik koşullar ve düşük hacim akışı (60 m ³ /gün) buharlaşmaya olanak tanır
024A,I	Yakma	Yerel koşullar çok maliyetli bir çözümü destekler

Tablo 4.84: Toplam çıkış suyunun alternatif arıtımı

Biyolojik AAT'ler için, genellikle yıllık ortalama olarak %93 – 97'lik KOİ giderme oranları elde edilir (bkz. Şekil 4.82). KOİ giderme oranının bağımsız bir parametre olarak anlaşılması, ilgili durum bağlamında görülmesi gerekir. KOİ giderme oranlarına etkisi olan bazı ana faktörler ve etkileri Tablo 4.85'te verilmiştir. Şekil 4.82'deki %75 ve %77'lik uç değerler, kapsamlı ayırıştırma ve ön arıtmaya rağmen faktör (e)'den kaynaklanmaktadır (ön arıtma dahil toplam uzaklaştırma oranı çok daha yüksektir, ayrıca bkz. Tablo 3.3).

Ayrıca, OFC tesisinin işletim modu (partiler, operasyonlar, değişen üretim yelpazesi) değişikliklere neden olmaktadır. Şekil 4.83, Şekil 4.84 ve Şekil 4.85'te, girdi hacmi akışı, organik girdi/çıktı yükü ve giderme oranlarındaki bu değişiklikler gösterilmektedir. KOİ giderme oranlarının genellikle yıllık ortalama olarak verilmesinin nedeni budur.

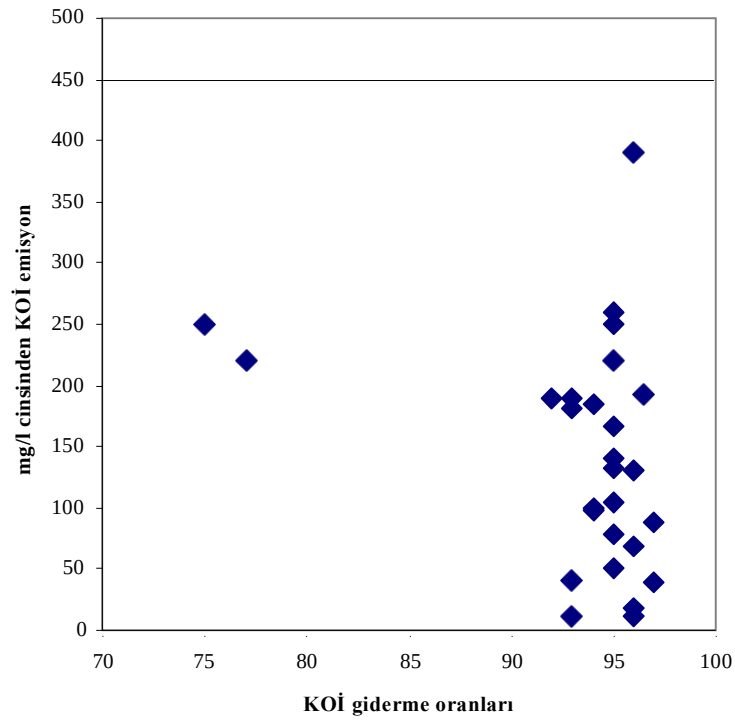
Bu belge kapsamında bildirilen örnekler, 12 - 390 mg/l'lik KOİ emisyon seviyeleri göstermektedir. Şekil 4.82'de, çıktı konsantrasyonu ile KOİ giderme oranı arasında hiçbir korelasyonun belirlenemeyeceği gösterilmektedir. Biyolojik aşamanın verimli çalıştığını varsayarsak (yüksek BOİ giderimi), kalan refrakter yük ancak ön arıtma ve ayırıştırmanın daha kapsamlı hale getirilmesi ile azaltılabilir. *017A,I*'den gelen veri seti bunu oldukça iyi bir şekilde göstermektedir:

- KOİ girdisi: 9000 mg/l (nispeten yüksek girdi seviyesi)
- KOİ giderimi: %96 (oldukça iyi görünüyor)
- BOİ giderimi: %99,6 (bu da oldukça iyi).

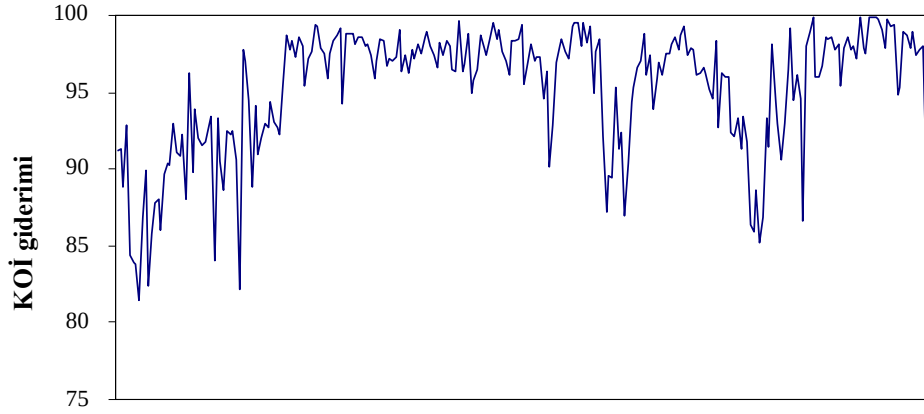
ancak sunulan veri setleri arasında en yüksek emisyon seviyesini göstermektedir (390 mg/l).

Faktör			Etki
Ön arıtma ve ayrıştırma derecesi	(a)	Biyolojik arıtmadan önce düşük derecede bozunabilir KOİ'nin kapsamlı bir şekilde ayrıştırılması ve giderilmesi	Daha yüksek giderme oranları
	(b)	Biyolojik arıtmadan önce düşük derecede bozunabilir KOİ'nin daha az ayrıştırılması ve giderilmesi	Daha düşük giderme oranları
	(c)	Çözücülerin kapsamlı şekilde uzaklaştırılması	Daha düşük giderme oranları
	(d)	Çözücülerin daha az uzaklaştırılması	Daha yüksek giderme oranları
Üretim yelpazesi	(e)	Üretim yelpazesi, atık su akışlarının çoğunda düşük derecede bozunabilir KOİ yüklerine neden olur	Ön arıtmaya rağmen daha düşük giderme oranları
	(f)	Üretim yelpazesi, atık su akışlarının yalnızca bir kısmında düşük derecede bozunabilir KOİ yüklerine neden olur	Yüksek giderme oranları

Tablo 4.85: Biyolojik AAT'lerin KOİ giderme oranlarını etkileyen faktörler

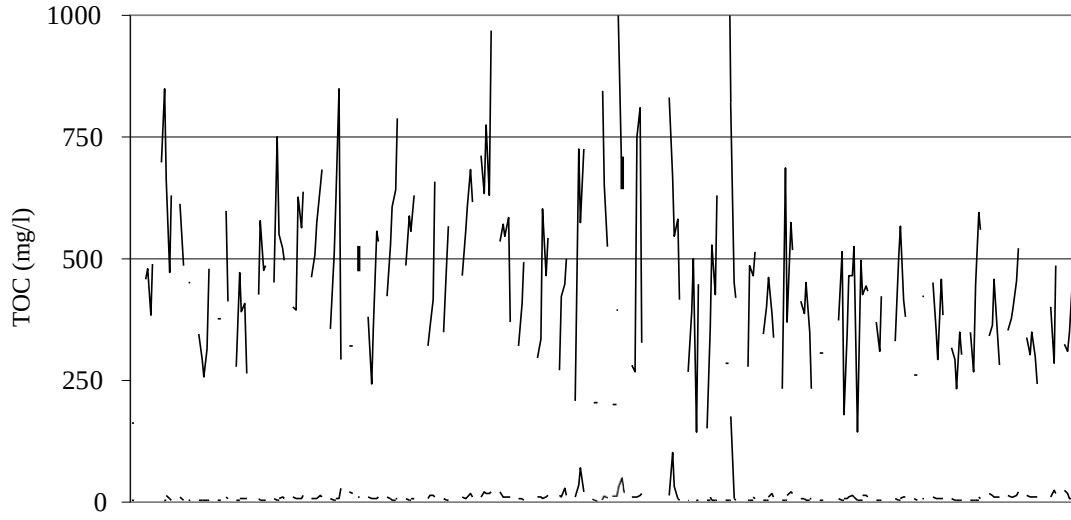


Şekil 4.82: OFC sahalarında yer alan biyolojik AAT'lerdeki KOİ giderme oranları ve emisyon seviyeleri



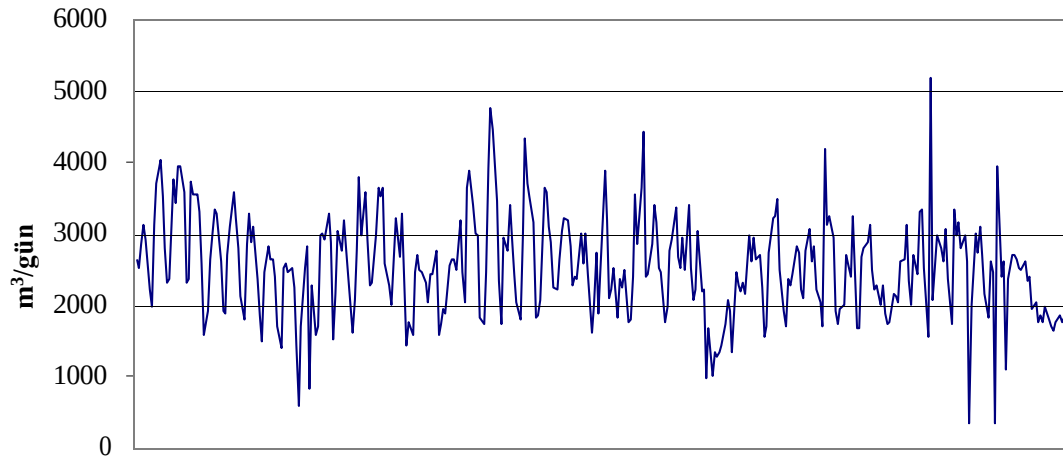
Ocak - Eylül

Şekil 4.83: Toplam çıkış suyunun biyolojik arıtımı için KOİ giderme profili
Profil, girdi/çıkış konsantrasyonlarından ve arıtılan miktardan hesaplanan günlük değerlere dayanmaktadır.



TOC: tampon girdisi/deşarj, günlük ortalamalar 2003

Şekil 4.84: Çok amaçlı bir sahadaki biyolojik bir AAT'nin giriş vedeşarj değerleri



Günlük değerler 2003

Şekil 4.85: *043A,I* tesisinin biyolojik AAT'sine hacim akışı

Elde edilen çevresel faydalar

Performans verilerinin anlaşılması, optimizasyon stratejilerinin oluşturulması için temel öneme sahiptir.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomik boyut

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın gerekçesi

Performans verilerinin anlaşılması, optimizasyon stratejilerinin oluşturulması için temel öneme sahiptir.

Literatür referansları ve örnek tesisler

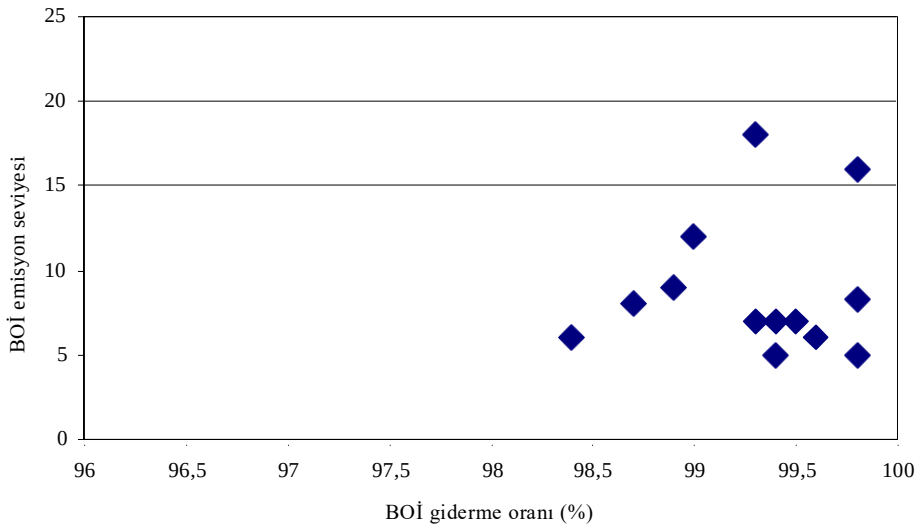
Veriler ve referans tesisler için bkz. Tablo 3.3.

4.3.8.11 BOİ giderme oranları ve emisyon seviyeleri

Açıklama

Bir OFC tesisinden çıkan toplam çıkış suyu genellikle nihai olarak biyolojik bir AAT'de arıtılır. BOİ giderme ve emisyon seviyeleri, kolayca bozunabilen organik yükün biyolojik bozunma sürecinin ne ölçüde tamamlandığını gösterir.

Sunulan veriler, biyolojik AAT'lere 370 ila 3491 mg/l'lik BOİ girdi seviyeleri göstermektedir. Şekil 4.86'da BOİ giderme oranları ve BOİ emisyon seviyeleri gösterilmektedir. Elde edilen tüm emisyon seviyeleri 20 mg/l'nin altındadır ve giderme oranları %98,4 ile %99,8 arasında değişmektedir. En düşük BOİ giderme oranı, düşük bir girdi konsantrasyonuna (370 mg/l) ve sunulan en düşük BOİ emisyon seviyelerinden birine (6 mg/l) aittir. Tüm seviyeler, filtrelenmemiş numunenin test edilmesiyle ilgilidir.



Şekil 4.86: Ulaşılan BOİ emisyon seviyesiyle ilgili BOİ giderme oranları

Elde edilen çevresel faydalar

- ☐ Kolayca bozunabilen organik yükün bozunma sürecinin tamamlanması, alıcı su kütlesini rahatlatır
- ☐ Düşük BOİ emisyon seviyeleri biyolojik aşamaların operasyonel istikrarını gösterir.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilirlik.

Ekonomik boyut

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın gerekçesi

Bkz. Elde edilen çevresel faydalar.

Literatür referansları ve örnek tesisler

Bkz. Tablo 3.3'teki referans tesisler.

4.3.8.12 AOX giderme oranları ve emisyon seviyeleri

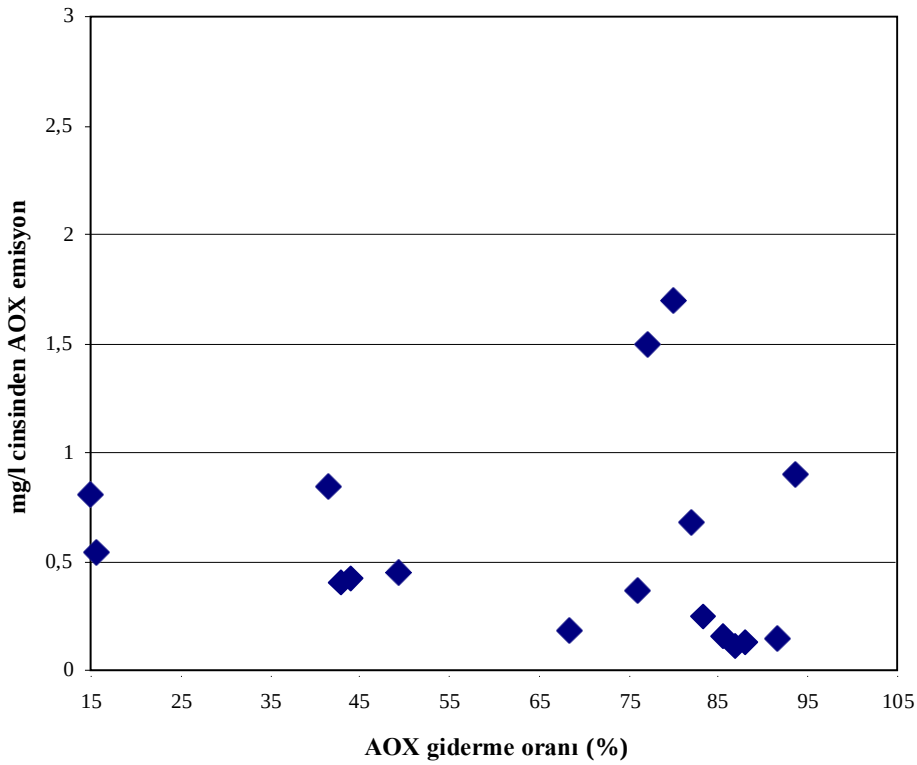
Açıklama

Bir OFC tesisinden çıkan toplam çıkış suyu genellikle nihai olarak biyolojik bir AAT'de arıtılır. AOX giderme ve emisyon seviyeleri, biyolojik bozunma sürecinin organohalojenleri ne ölçüde giderdiğini gösterir. Sunulan veriler, %15 ila %94 arasında AOX giderme oranlarını ve 0,06 ila 1,7 mg/l arasında emisyon seviyelerini göstermektedir. Şekil 4.87'de, elde edilen emisyon seviyelerine göre AOX giderme oranları gösterilmektedir. Girdi konsantrasyonları için bkz. Bölüm 4.3.7.14.

AOX verilerinin aynı referans tesislerden alındığı göz önünde bulundurulduğunda, AOX giderme oranları KOİ giderimine kıyasla sistematik olarak daha düşüktür. Bu, halojenlerin (diğerlerinin yanı sıra) daha düşük biyolojik bozunabilirliğe neden olan fonksiyonel gruplara ait olduğu varsayımını yansıtır [33, DECHEMA, 1995].

AOX, organik bileşikler için sadece başka bir tarama parametresidir; bu nedenle AOX emisyonlarını azaltma stratejileri benzer şekilde atık su akışlarının ayrıştırılmasına ve ön arıtımına dayanır.

Örnek: *023A,I* sahasında AOX ile ilgili ön arıtma yapılmaz ve emisyon seviyesi 5 mg/l'dir.



Şekil 4.87: AOX giderme oranları ve emisyon seviyeleri

Elde edilen çevresel faydalar

- Alıcı su kütlesinin AOX bileşiklerinden kurtarılması
- iyileştirme stratejileri geliştirmek için tarama parametresi.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilirdir.

Ekonomik boyut

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın gerekçesi

Bkz. Elde edilen çevresel faydalar.

Literatür referansları ve örnek tesisler

Bkz. Tablo 3.5'teki referans tesisler.

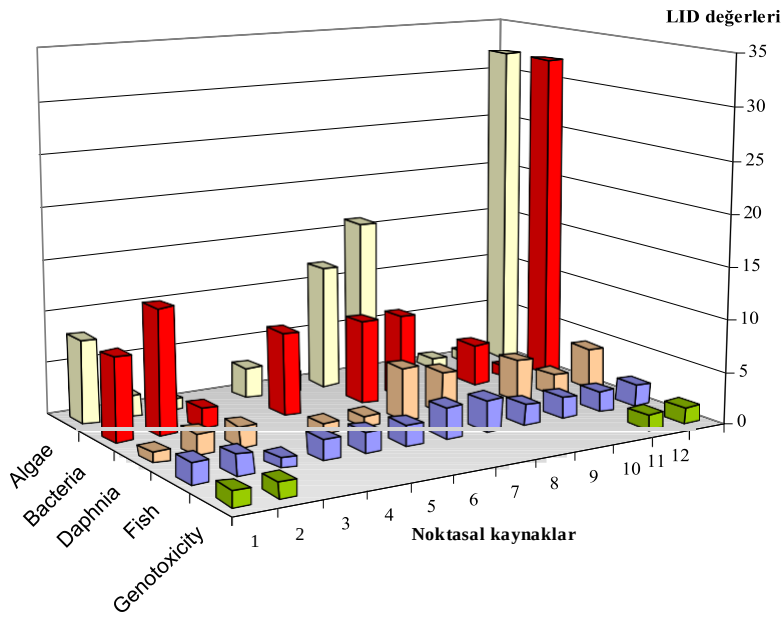
4.3.8.13 LID emisyon seviyeleri

Açıklama

Bir OFC tesisinden çıkan toplam çıkış suyu genellikle nihai olarak biyolojik bir AAT'de arıtılır. Çıkış suyunun değerlendirilmesi (tüm çıkış suyu değerlendirmesi), algler, ısıldayan bakteriler, su pireleri, balıklar için kalan toksisiteyi ve genotoksisiteyi gösterir. Şekil 4.88'de, sunulan LID emisyon seviyeleri gösterilmektedir (ayrıca bkz. Tablo 3.5).

Biyolojik arıtmadan sonra artan kalan toksisite seviyeleri (LID veya EC₅₀ olarak ifade edilir), iyileştirme potansiyelini gösterir. Seçenekler arasında şunlar yer alır:

- toksik organik yüke sahip atık su akışlarının ayrıştırma/ön arıtma kapsamının genişletilmesi
- biyolojik AAT girdisinin tamponlanması/eşitlenmesinin iyileştirilmesi.



Şekil 4.88: Toplam çıkış suyunun değerlendirilmesinden elde edilen toksisite değerleri

Elde edilen çevresel faydalar

- Alıcı su kütlesinin yükünün azalması
- İyileştirme potansiyeli için gösterge.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomik boyut

Ek izleme ve alınacak önlemlere ilişkin maliyetler.

Uygulamanın gerekçesi

Bkz. Elde edilen çevresel faydalar.

Literatür referansları ve örnek tesisler

Bkz. Tablo 3.5'teki referans tesisler.

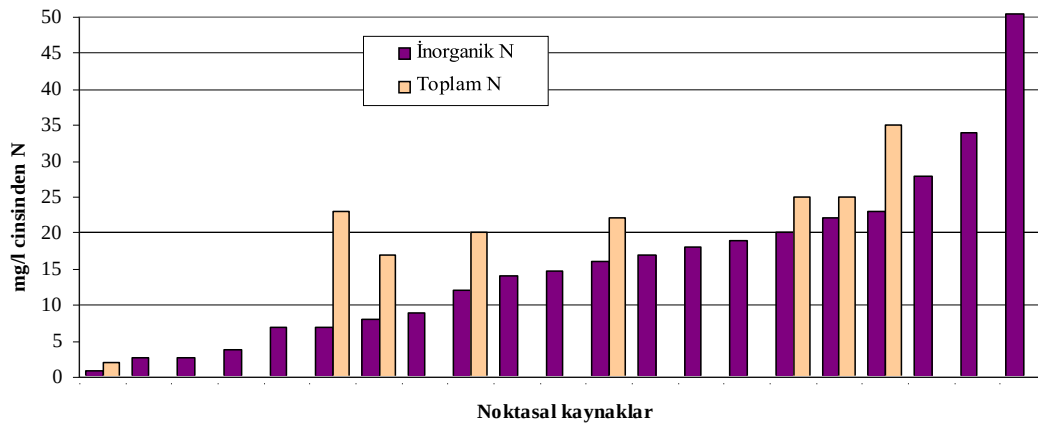
4.3.8.14 Azot emisyonu seviyeleri

Açıklama

Bir OFC tesisinden çıkan toplam çıkış suyu genellikle nihai olarak biyolojik bir AAT'de arıtılır.

İnorganik azot bileşiklerinin bozunması (NH_4^+ , NO_3^- ve NO_2^- toplamı olarak inorganik N şeklinde ifade edilir) genellikle nitrifikasyon ve denitrifikasyon aşamalarıyla gerçekleştirilir. Şekil 4.89'da

(mevcut olduğunda) toplam N için emisyon seviyeleri dahil olmak üzere sunulan emisyon verileri gösterilmektedir. İnorganik N seviyeleri 1 ila 34 mg/l aralığındadır. Toplam N için emisyon seviyeleri genellikle daha yüksektir, çünkü bu değere organik bağlı azot da dahildir. En yüksek inorganik N seviyelerini (50 ve 34 mg/l) salan biyolojik AAT'ler, arıtma kapasitesini ayarlamak veya performansı artırmak için 2004 yılında güçlendirilmiştir. Bir örnekte, yüksek değerlere genişletilmiş bir fermantasyon ünitesinden gelen yüksek NH_4^+ yükleri neden olmaktadır; diğer örnek ise Bölüm 4.3.8.8'de açıklanmıştır. En düşük değerler, AAT kapasitesinin uzun kalma sürelerine imkan tanıdığı durumlarda elde edilir (örneğin *096A,I* sahasında inorganik N değeri 1 mg/l ve kalış süresi yedi gündür).



Şekil 4.89: Biyolojik AAT sonrası azot emisyon seviyeleri

Elde edilen çevresel faydalar

Alıcı su kütlelerinin yükünün azalması.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomik boyut

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın gerekçesi

Alıcı sulara inorganik azot bileşigi salımlarının azaltılması.

Literatür referansları ve örnek tesisler

Bkz. Tablo 3.4'teki referans tesisler.

4.3.8.15 Atık sulardan inorganik azotun giderilmesi

Açıklama

İnorganik azot için 10 ila 20 mg/l arası yıllık ortalama emisyon değerleri, biyolojik bir AAT'de nitrifikasyon/denitrifikasyon ile elde edilebilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Alıcı sulara inorganik azot bileşiği salımlarının etkili bir şekilde azaltılması.

Çapraz ortam etkileri

Ek arıtma aşaması için enerji tüketimi.

İşletim verileri

Optimize edilmiş bir bozunma sağlamak için yeterli kalma süreleri gereklidir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomik boyut

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın gerekçesi

Alıcı sulara inorganik azot bileşiği salımlarının azaltılması.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[50, UBA, 2001], [31, Avrupa Komisyonu, 2003]

4.3.8.16

Atık sulardan fosfor bileşiklerinin giderilmesi

Açıklama

Toplam P için 1 – 1,5 mg/l arasındaki yıllık ortalama emisyon değerleri, biyolojik bir AAT’de biyolojik giderim ve gerektiğinde kimyasal/mekanik arıtma ile elde edilebilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Alıcı sulara salınan fosfor bileşiğinin etkili bir şekilde uzaklaştırılması.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomik boyut

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın gerekçesi

Alıcı sulara salınan fosfor bileşiğinin azaltılması.

Literatür referansları ve örnek tesisler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

4.3.8.17 Fosfor emisyonu seviyeleri

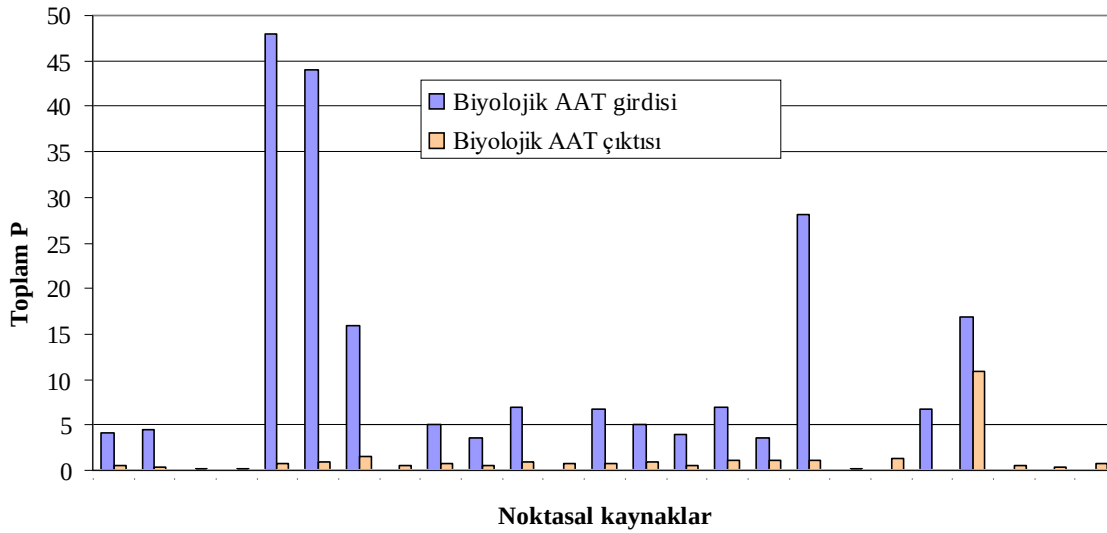
Açıklama

Bir OFC tesisinden çıkan toplam çıkış suyu genellikle nihai olarak biyolojik bir AAT'de arıtılır. Fosfor bileşikleri biyolojik aşamada besin olarak kısmen tüketilir ve kalan bileşikler deşarjdan önce kimyasal/mechanik arıtma ile uzaklaştırılır. Şekil 4.90'da, OFC sahalarındaki biyolojik AAT'lerin girdi/çıkış seviyeleri gösterilmektedir.

Girdi seviyeleri 3,5 ila 48 mg/l arasında ve emisyon seviyeleri (kimyasal/mechanik arıtmanın uygulandığı durumlarda) 0,2 ila 1,5 mg/l arasındadır. *086A,I* sahasında, özgül P giderimi için hiçbir kimyasal/mechanik adım uygulanmamaktadır ve sonuç olarak 10,8 mg/l'lik emisyon seviyesi elde edilmektedir.

Bunlar daha yüksek emisyon seviyelerine sahip örneklerdir:

- *011X*: biyolojik aşamanın optimizasyonu, daha düşük P emisyonu seviyeleri sağlamıştır (2000: 1,5 mg/l 2003: 0,5 mg/l)
- *047B*: Biyolojik aşamayı optimize etme çabalarına rağmen, P emisyon seviyeleri 1,3 mg/l'de kalmıştır. Bunun arka planı P-organik bileşiklerinin üretimidir.



Şekil 4.90: OFC sahalarındaki biyolojik AAT'lerin toplam P girdi ve çıktı seviyeleri

Elde edilen çevresel faydalar

Alıcı su kütleinin yükünün azalması.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri, Uygulanabilirlik

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ekonomik boyut

Genel olarak uygulanabiliridir.

Uygulamanın gerekçesi

Alıcı sulara salınan fosfor bileşiğinin azaltılması.

Literatür referansları ve örnek tesisler

Bkz. Tablo 3.4'teki referans tesisler.

4.3.8.18 Aktif bileşen üretiminden kaynaklanan çıkış sularının biyolojik olarak izlenmesi

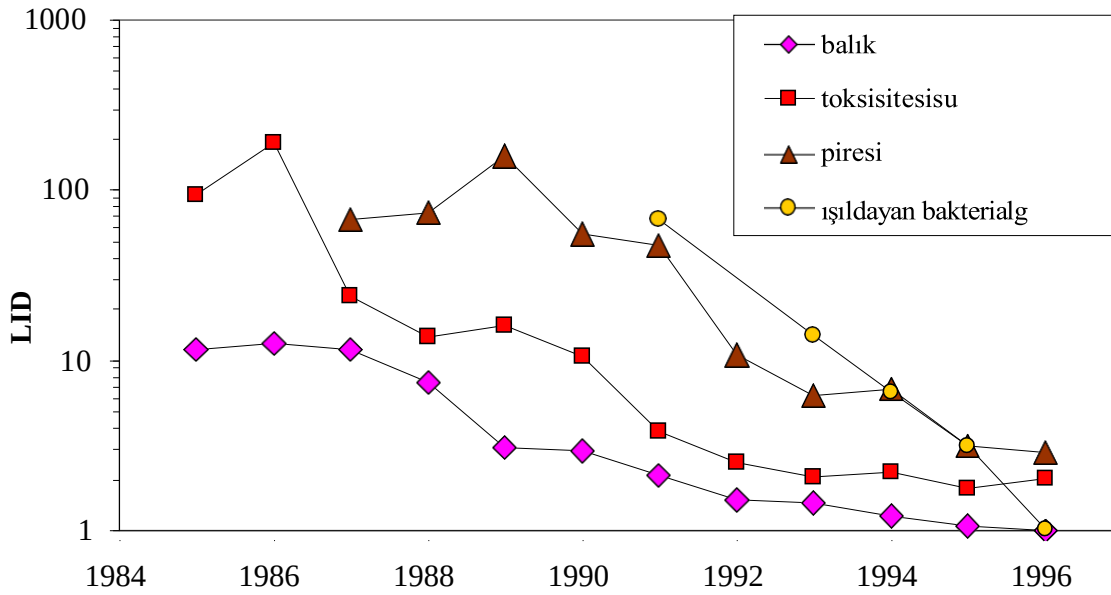
Açıklama

040A,B,I sahasında APT'lar ve biyositler üretilmektedir. Biyolojik AAT'den sonra çıkış suyundaki artık akut toksisiteyi değerlendirmek için biyolojik izleme (LID değerleri olarak ifade edilen, balıklar, su pireleri, algler ve ısıldayan bakteriler için toksisite) kullanılmaktadır (ayrıca bkz. Bölüm 4.3.8.13). Yıllardır elde edilen deneyimler şunu göstermektedir:

- genel olarak, dört farklı test türünden elde edilen bilgiler birbirini tamamlar
- büyük ve kompleks bir üretim sahasında bile, artık akut toksisitenin nedenini belirlemek ve etkileri en aza indirmek genellikle teknik olarak mümkündür
- numune alma sıklığı, üretim yelpazesindeki değişikliklerin sıklığına karşılık gelmelidir (verilen örnekte yılda 20 numune test edilmiştir).

Şekil 4.91'de, *040A,B,I* sahasında 1985'ten 1996'ya kadar yapılan biyolojik izlemenin sonuçları gösterilmektedir. Tesis, kritik atık su akışlarının ayrıştırılmasını ve bertaraf edilmesini (yakma) ve belirli üretim adımlarının iyileştirilmesini kademeli olarak gerçekleştirmiştir. Son olarak, aşağıdaki ortalama LID değerlerine ulaşmıştır:

- LID_F: 1
- LID_D: 2
- LID_L: 1
- LID_A: 1



Şekil 4.91: *040A,B,I* çıkış suyundaki ortalama artık akut toksisiteHer bir yıllık değer, 20 ölçüme dayanmaktadır.

Elde edilen çevresel faydalar

Biyolojik izleme verileri, artık akut toksisitenin ve karmaşık çıkış sularının değerlendirilmesi için değerli bir araçtır.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

İzleme sıklığı, üretim yelpazesindeki değişikliklerle eşleşmelidir.

Uygulanabilirlik

Özellikle, diğer parametrelerin biyolojik AAT'nin performansındaki değişiklikleri gösterdiği veya üretim yelpazesi nedeniyle (örneğin biyolojik olarak aktif bileşenler) toksisitenin zaten önemli bir endişe olarak tanımlandığı durumlarda uygulanabilir.

Genel olarak, bir üretim sahasında, diğer parametrelerin gözlemlenmesiyle kolaylıkla tanımlanamayan doğal bir toksisite probleminin olduğu durumları belirlemek için uygulanabilir.

Ekonomik boyut

- numune alma ve ölçüm maliyetleri
- elde edilen bilgilerin yüksek değeri.

Uygulamanın gerekçesi

Aktif bileşenlerin üretiminden kaynaklanan çıkış sularında artık akut toksisite.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[88, Falcke, 1997], *040A,B,I*

4.3.8.19 Atık su akışlarının arıtılması için bir yönetim aracı olarak tüm çıkış suyu değerlendirmesi**Açıklama**

Atık su akışlarının arıtılmasının etkinliği, tüm çıkış suyu değerlendirmesi ile değerlendirilebilir (ayrıca bkz. Bölüm 2.4.2.4). Ekotoksikolojik hususların (toksisite, kalıcılık ve biyolojik birikim) biyolojik analizlerle değerlendirilmesi, çevre üzerindeki etkiyi incelemek için arıtılmış atık su akışları veya toplam çıkış suyu üzerinde gerçekleştirilir. Çevre üzerindeki etkinin önemli olduğuna karar verildiğinde, atık su akışlarının arıtımı iyileştirilmelidir. Atık su arıtımındaki değişiklikler çevresel performansları üzerinden değerlendirilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Su ortamı üzerinde daha az olumsuz etki.

Çapraz ortam etkileri

Ön arıtma tekniğine bağlıdır.

İşletim verileri

Ön arıtma tesislerinin çıkış sularından numune alınıp değerlendirme yapılabilir. Toplanan bilgiler, çevre üzerindeki etkiyi azaltmak için bir yönetim aracı olarak kullanılabilir.

Uygulanabilirlik

Özellikle, diğer parametrelerin biyolojik AAT'nin performansındaki değişiklikleri gösterdiği veya üretim yelpazesi nedeniyle (örneğin biyolojik olarak aktif bileşenler) toksisitenin zaten önemli bir endişe olarak tanımlandığı durumlarda uygulanabilir.

Genel olarak, bir üretim sahasında, diğer parametrelerin gözlemlenmesiyle kolaylıkla tanımlanamayan doğal bir toksisite probleminin olduğu durumları belirlemek için uygulanabilir.

Tüm çıkış suyu değerlendirmesi araç kutusunda bulunan testler, çoğunlukla akut toksisite ve biyolojik birikimin belirlenmesi ile ilgili olarak sağlam araçlardır. Ancak, kalıcılık ve kronik toksisite konusunda daha fazla çalışmaya ihtiyaç vardır ve bu çalışmaların önümüzdeki birkaç yıl içinde sonuçlandırılması beklenmektedir.

Ekonomik boyut

Tüm çıkış suyu değerlendirmesinde testleri gerçekleştirmek için gereken çaba, karmaşık bir atık sudaki bir madde için yapılan kapsamlı bir analiz ile benzer düzeydedir.

Uygulamanın gerekçesi

Alıcı su kütlesinin yükünün azalması.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[99, D2 açıklamaları, 2005], [73, Gartiser, 2003]

4.3.8.20 Toksisite ve TOC'nin hat içi izlenmesi

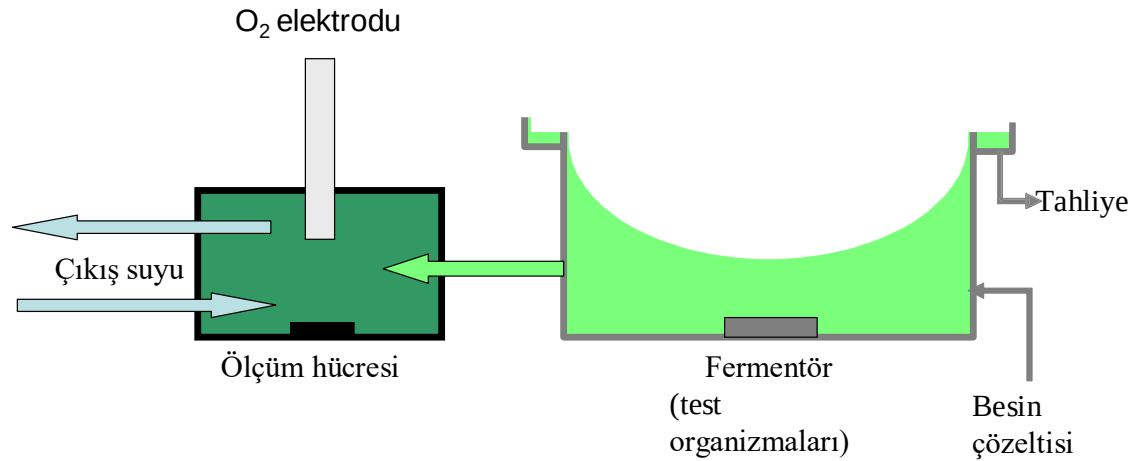
Açıklama

Çok amaçlı üretimden gelen girdinin değişiklik göstermesi nedeniyle, bir AAT'nin biyolojik aşamasında girdinin değişen yük ve özellikleriyle (örneğin toksisite) başa çıkılması gerekir. Biyolojik bir AAT'nin toksik girdileri, bozunma sürecini engelleyebilir ve istikrarlı çalışmayı tehlikeye atabilir.

Hat içi toksisite izlemesinde, bir referans numuneye kıyasla, biyolojik AAT'nin çıkış suyuna maruz kalan mikroorganizmaların (örneğin nitrifikasyon bakterileri) solunumunun ne derecede engellendiği ölçülür (bkz. Şekil 4.92). Artan engellenme (%20 – 30 ve üzeri), aşağıdakiler gibi düzeltici önlemlere yol açar:

- ilave aktif karbon dozlaması
- çıkış sularının tampon tanklarına geri döndürülmesi.

Hat içi TOC ölçümlerinden elde edilen verilerle birlikte, engelleme etkisini sorumlu üretim prosesiyle ilişkilendirmek de mümkün olabilir.



Şekil 4.92: Hat içi toksisite izleme ilkesi

Elde edilen çevresel faydalar

Artık akut toksisite bir sorun olarak tanımlanmışsa, saha içindeki biyolojik bir AAT'yi koruma ve kontrol etme aracı.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

- Müdahale süreleri <3 dakika
- Saha içinde biyolojik AAT'nin nitrifikasyon bakterilerinin test organizmaları olarak kullanılması durumunda temsili ölçüm
- Atık suyun test organizmalarına oranı ayarlanabilir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak

uygulanabilir.

Benzer düzenek:

- *009A,B,D*: hat içi toksisite (tampon girdisi) ve ÇOK ölçümü
- *010A,B,D,I,X*: hat içi toksisite (tampon girdisi) ve hat içi TOC ölçümü.

Ekonomik boyut

- yatırım: 40000 – 50000 EUR
- işletme: Yılda EUR 4000 – 5000 EUR.

Uygulamanın gerekçesi

Artık akut toksisite bir sorun olarak tanımlanmışsa, biyolojik AAT'nin korunması.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[91, Serr, 2004], *016A,I*

4.3.8.21 Biyolojik arıtma öncesi ve sonrası toplam çıkış suyunun izlenmesi

Açıklama

Yapılandırılmış izleme ile elde edilen veriler, özellikle yeni prosesler uygulamaya koyulduğunda veya sorunlar ortaya çıktığında, kimyasal sahalarda karar vermek için önemli bir dayanak teşkil edebilir. Özel üretim operasyonları (örneğin denemeler), yeni ham maddelerin kullanılmaya başlaması veya ekipmanların değiştirilmesi gibi tekil olayların etkilerinin yanı sıra uzun vadeli eğilimler de belirlenebilir.

Ayrıca, sahaların kendi izleme verileri, emisyon sınır değerlerine uygunluğu gösterebilir ve bir güven ortamı yaratabilir.

Tablo 4.86’da, referans tesislerde oluşturulduğu şekilde bir atık su izleme planı gösterilmektedir.

Elde edilen çevresel faydalar

Karar verme süreçleri için verilere dayalı önemli bir dayanak.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

- Atık suda bir parametrenin oluşması beklenmiyorsa (hiç oluşmaması veya tespit limitlerinin altında kalması) ölçümler atlanır
- malzeme girdisinden bir parametre güvenilir bir şekilde hesaplanabiliyorsa daha düşük sıklıklar uygulanır.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomik boyut

- Numune alma ve ölçüm maliyetleri
- Elde edilen bilgilerin yüksek değeri.

Uygulamanın gerekçesi

Karar verme ve uygunluğun gösterilmesi için bir veri tabanının oluşturulması.

Literatür referansları ve örnek tesisler

001A,I, *014V,I*, *015D,I,O,B*

İzlenen unsur/ünite	Parametreler	Sıklık
Ön arıtma ünitelerinin girdi ve çıktısı (performans)	İlgili parametreler	Günlük/parti bazında
Biyolojik AAT		
Girdi	İçim pH	Sürekli Sürekli
Biyoreaktör girdisi ve çıktısı (örneğin anaerobik aşama, basınç biyolojisi)	KOİ veya TOC	Günlük
Biyolojik aşama girdisi	KOİ veya TOC NH ₄ -N Toplam P	Günlük Günlük Günlük
Havalandırma tankı	Oksijen içeriği pH Sıcaklık Çamur endeksi Denitrifikasyondan sonra NO ₃ -N	Sürekli Sürekli Sürekli Günlük Günlük
Berraklaştırıcı aşaması	Görünürlük	Günlük
Kanalizasyona veya alıcı suya bırakılmadan önce numune alma noktası		
	pH Sıcaklık Askıda katı maddeler BOİ ₅ KOİ veya TOC NH ₄ -N NO ₃ -N NO ₂ -N Cr ^{VI} Cl ₂ CN ⁻ Toplam P F ⁻ SO ₄ ²⁻ S ²⁻ SO ₃ ²⁻ Al ³⁺ As Ağır metaller AOX Listelenen maddeler	Sürekli Sürekli Günlük Haftalık Günlük Haftada iki kez Haftada iki kez Haftada iki kez Haftada iki kez Haftada iki kez Haftada iki kez Aylık Aylık Aylık Aylık İki ayda bir İki ayda bir İki ayda bir
Alıcı suya deşarj noktasının kontrolü		

Koku, renk, çamur birikmesi gibi ayırt edici özellikler	Aylık
- Atık suda bir parametrenin oluşması hiç beklenmiyorsa ölçümler atlanır - Malzeme girdisinden bir parametre güvenilir bir şekilde hesaplanabiliyorsa daha düşük sıklıklar uygulanır	

Tablo 4.86: Referans tesislerde uygulanan izleme planı

4.4 Çevre yönetimi araçları

Açıklama

En iyi çevresel performans, en iyi teknolojilerin kurulumuyla ve bunların en verimli ve etkili şekilde kullanılmasıyla elde edilir. Bu durum, EKÖK Direktifinin ‘teknikler’ tanımında “*hem kullanılan teknolojiyi, hem de tesisin tasarımının, inşasının, bakımının, işletiminin ve hizmet dışı bırakılmasının nasıl gerçekleştirildiğini içerir*” şeklinde ifade edilmektedir.

EKÖK tesisleri için, Çevre Yönetim Sistemi (ÇYS), işletmecilerin bu tasarım, inşaat, bakım, işletme ve hizmetten çıkarma hususlarını sistematik ve gösterilebilir bir şekilde ele almak için kullanabilecekleri bir araçtır. Bir ÇYS, çevre politikasını geliştirmeye, uygulamaya, sürdürmeye, gözden geçirmeye ve izlemeye yönelik kurumsal yapı, sorumluluklar, uygulamalar, prosedürler, süreçler ve kaynakları içerir. Çevre Yönetim Sistemleri, bir tesisin genel yönetimi ve işletiminin bir parçası oldukları durumlarda en yüksek verim ve etkinliğe ulaşırlar.

Avrupa Birliği’nde birçok kuruluş EN ISO 14001:1996 veya Eko-yönetim ve denetim programına (EMAS) dayalı olarak çevre yönetim sistemlerini gönüllülük esasına göre uygulama kararı almıştır. EMAS, EN ISO 14001’in yönetim sistemi gerekliliklerini içermekle birlikte hukuki uygunluk, çevre performansı ve çalışanların katılımına özel önem atfeder; aynı zamanda yönetim sisteminin dışarıdan doğrulanmasını ve bir kamusal çevre raporunun teyidini (EN ISO 14001’de tesisin kendi beyanı dışarıdan doğrulamaya alternatiftir) gerektirir. Standart dışı ÇYS’leri uygulama kararı almış olan birçok kuruluş da mevcuttur.

Hem standartlaştırılmış (EN ISO 14001:1996 ve EMAS), hem de standart dışı (“özelleştirilmiş”) sistemler prensipte *kuruluşu* tüzel kişi olarak kabul etseler de, EKÖK Direktifi uyarınca düzenlemeye tabi olan teşekkülün *tesis* olması nedeniyle (2. Maddede tanımlandığı şekilde) bu belgede daha dar bir yaklaşım benimsenmiş ve kuruluşun, örneğin ürün ve hizmetlerine ilişkin tüm faaliyetleri dahil edilmemiştir.

Bir EKÖK tesisinde uygulanacak çevre yönetim sistemi (ÇYS) aşağıdaki bileşenleri içerebilir:

- (a) bir çevre politikasının tanımı
- (b) amaç ve hedeflerin planlanması ve belirlenmesi
- (c) prosedürlerin uygulanması ve işletimi
- (d) kontrol ve düzeltici eylemler
- (e) yönetimin incelemesi
- (f) bir çevre raporunun düzenli aralıklarla hazırlanması
- (g) bir belgelendirici kurumu veya harici bir ÇYS doğrulayıcısının onayı
- (h) ömür döngüsü sonunda tesisin hizmetten çıkarılmasına ilişkin tasarım hususları
- (i) daha temiz teknolojilerin geliştirilmesi
- (j) karşılaştırmalı değerlendirme.

Bu özellikler biraz daha detaylı olarak açıklanmıştır. Tamamı EMAS dahilinde olan (a)’dan (g)’ye kadar olan bileşenler konusunda daha detaylı bilgi için, okuyucu aşağıda belirtilen referans literatüre yönlendirilmektedir.

(a) Bir çevre politikasının tanımı

Üst yönetim, tesis için aşağıdakileri sağlayan bir çevre politikasının tanımlanmasından sorumludur:

- faaliyetlerin niteliğine, ölçeğine ve çevresel etkilerine uygun olması
- kirlilik önleme ve kontrolü taahhüdü içermesi
- ilgili tüm çevresel mevzuat ve tüzüklere ve kuruluşun kabul etmiş olduğu diğer gerekliliklerin tamamına uyulacağını taahhüt etmesi
- çevresel amaç ve hedefleri belirleme ve gözden geçirme çerçevesine sahip olması
- belgelenmesi ve tüm çalışanlara iletilmesi
- kamuya ve ilgili tarafların tümüne açık olması.

(b) Planlama, yani:

- çevre üzerinde önemli etkileri olan veya olabilecek faaliyetleri belirlemek için tesisin çevresel unsurları tespit etmeye ve bu bilgileri güncel tutmaya yönelik prosedürler
- tesisin kabul etmiş olduğu ve faaliyetlerinin çevresel boyutuna uygulanabilir olan hukuki ve diğer gereklilikleri tespit etmeye ve bunlara erişim sağlamaya yönelik prosedürler
- belgelenen çevresel amaç ve hedeflerin, hukuki ve diğer gereklilikleri ve ilgili tarafların görüşlerini dikkate alarak oluşturulması ve gözden geçirilmesi
- amaç ve hedeflere, ilgili her bir işlev ve düzeyde ulaşılabilirliği için sorumluluk dağılımı ile beraber, bunlara ulaşılmasına dair zaman çizelgesini ve araçları da içerecek şekilde, çevre yönetim programının oluşturulması ve düzenli olarak güncellenmesi.

(c) Prosedürlerin uygulanması ve işletimi

Prosedürlerin bilindiğinden, anlaşıldığından ve bunlara uyulduğundan emin olmak için kullanılan sistemler olması önemlidir; dolayısıyla etkili çevre yönetimi şunları içerir:

(i) Yapı ve sorumluluk

- belirli bir yönetim temsilcisinin görevlendirilmesini de içerecek şekilde rollerin, sorumlulukların ve yetkilerin tanımlanması, belgelenmesi ve bildirilmesi
- insan kaynakları ve özel beceriler, teknoloji ve finansal kaynaklar gibi, çevre yönetim sisteminin uygulanması ve kontrolü için temel öneme sahip kaynakların sağlanması.

(ii) Eğitim, farkındalık ve yetkinlik

- faaliyetlerin çevresel etkileri üzerinde ciddi öneme sahip olan işleri yapan personelin uygun eğitimi aldığından emin olmak için eğitim ihtiyaçlarının belirlenmesi.

(iii) İletişim

- tesisin çeşitli düzeyleri ve işlevleri arasındaki iç iletişimi sağlayan prosedürlerin yanı sıra dışarıdaki ilgili taraflarla diyalog oluşturulmasına ve yine bunlarla ilgili teslim alma, belgeleme ve gerektiğinde yanıt vermeye dair prosedürlerin belirlenmesi ve sürdürülmesi.

(iv) Çalışan katılımı

- yüksek düzeyde bir çevre performansı elde etmek amacıyla, öneri sistemleri veya proje bazlı grup çalışmaları ya da çevre komiteleri gibi uygun şekillerdeki katılımlarının sağlanması yoluyla çalışanların sürece dahil edilmesi.

(v) Belgeleme

- yönetim sisteminin temel unsurlarını ve bunların etkileşimlerinin açıklanması ve ilgili dokümanlara ilişkin kılavuz görevi görmesi amacıyla bilgilerin basılı veya elektronik formatta toplanması ve güncellenerek korunması.

(vi) Verimli proses kontrolü

- hazırlık, çalıştırma, rutin işletim, durdurma ve anormal koşullar dahil olmak üzere her işletim modu için proseslerin yeterli kontrolünün sağlanması
- temel performans göstergelerin belirlenmesi ve bu parametrelerin (örneğin akış, basınç, sıcaklık, bileşim, miktar) ölçümü ve kontrolü için uygulanacak yöntemlerin tespiti
- anormal işletim koşullarının altında yatan sebepleri tespit etmek için bu koşulların belgelenmesi ve analiz edilmesi ve daha sonra tekrarlanmalarını sağlamak için bunların ele alınması (bu, nedenlerin belirlenmesinin bireylerin suçlanmasından daha önemli kabul edildiği ‘kimseyi suçlamama’ kültürünün benimsenmesiyle kolaylaştırılabilir).

(vii) Bakım programı

- ekipmanların teknik açıklamalarına, normlara ve ekipman arızalarına ve bunların sonuçlarına göre yapısal bir bakım programının oluşturulması
- uygun kayıt tutma sistemleri ve teşhis testleri ile bakım programının desteklenmesi
- bakımın planlanması ve icrası sorumluluğunun açık bir şekilde tahsis edilmesi.

(viii) Acil durumlara hazırlık ve müdahale

- kazalar ve acil durumların olasılığının ve bunlara yapılacak müdahalelerin belirlenmesi ve bunlarla ilişkili olabilecek çevresel etkilerin önlenmesi ve azaltılması için gerekli prosedürlerin tanımlanması ve sürdürülmesi.

(d) Kontrol ve düzeltici eylemler, yani:**(i) İzleme ve ölçüm**

- performans takibine dair bilgilerin, ilgili işletim kontrollerinin ve tesisin çevresel amaç ve hedeflerine uygunluğunun kaydedilmesi gibi çevre üzerinde önemli bir etkiye sahip olabilecek faaliyetler ve işlemlerin temel özelliklerini düzenli aralıklarla izlemek ve ölçmek için gerekli, belgelenen prosedürlerin belirlenmesi ve sürdürülmesi (*ayrıca bkz. Emisyonların İzlenmesine Dair Referans Belge*)
- ilgili çevre mevzuatına uygun hareket edildiğinin periyodik olarak değerlendirilmesine dair prosedürlerin belirlenmesi ve sürdürülmesi.

(ii) Düzeltici ve önleyici eylemler

- amaçlar ve hedeflerin yanı sıra, izin koşulları ve diğer hukuki gerekliliklere uyulmaması halinde bunun ele alınmasına ve soruşturulmasına ilişkin yetki ve sorumlulukların tanımlanması, meydana gelen etkilerin azaltılması için harekete geçilmesi ve problemin büyüklüğüne uygun ve meydana gelen çevresel etki ile orantılı olarak düzeltici ve önleyici eylemi başlatılması ve tamamlanmasına yönelik prosedürlerin belirlenmesi ve sürdürülmesi.

(iii) Kayıtlar

- eğitim kayıtları ile denetim ve incelemelerin sonuçları dahil olmak üzere, okunaklı ve teşhis ve takip edilebilir çevresel kayıtların belirlenmesi, korunması ve kullanılmasına ilişkin prosedürlerin belirlenmesi ve sürdürülmesi.

(iv) Denetim

- çevre yönetim sisteminin planlanan düzenlemelere uygun olup olmadığını ve düzgün şekilde uygulanıp uygulanmadığını belirlemek amacıyla, personelle görüşmeler, işletim koşullarının ve ekipmanların denetimi, kayıt ve belgelerin incelenmesinden oluşan ve sonucunda tarafsız ve objektif olarak çalışanlar (iç denetim) veya dış taraflar (dış denetim) tarafından denetimin kapsamını, sıklığını ve metodolojileri, ayrıca denetim yürütme ve sonuçlarını bildirmeye ilişkin sorumluluk ve gerekliliklerin yer aldığı yazılı bir rapor hazırlanan periyodik çevre yönetim sistemi denetimleri için program ve prosedürlerin oluşturulması ve sürdürülmesi
- faaliyetlerin niteliğine, ölçeğine ve karmaşıklığına, ilgili çevresel etkilerinin büyüklüğüne, geçmiş denetimlerde tespit edilen sorunların önemine ve aciliyetine ve çevresel sorun geçmişine bağlı olarak denetimin veya denetim döngüsünün üç yılı geçmeyecek şekilde uygun aralıklarla tamamlanması (daha büyük çevresel etkilere sahip karmaşık faaliyetler daha sık aralıklarla denetime tabi tutulur)
- denetim sonuçlarının takip edilmesini sağlayan uygun mekanizmalara sahip olunması.

(v) Hukuki uygunluğun periyodik değerlendirmesi

- mevcut çevre mevzuatına ve tesisin sahip olduğu çevresel izinlerin koşullarına uygunluğun gözden geçirilmesi
- değerlendirmenin belgelendirilmesi.

(e) Yönetimin incelemesi, yani:

- üst yönetim tarafından, kendi belirlediği aralıklarda ve çevre yönetim sisteminin uygunluğu, yeterliliği ve etkililiğinden emin olmak amacıyla gerçekleştirilen gözden geçirme
- üst yönetimin değerlendirmesini gerçekleştirebilmesi için gerekli bilgilerin toplanmasının sağlanması
- incelemenin belgelendirilmesi.

(f) Düzenli olarak bir çevre raporunun hazırlanması:

- özellikle tesisin çevresel amaç ve hedefleri doğrultusunda ulaştığı sonuçlara odaklanan bir çevre raporunun hazırlanması. Bu rapor, emisyon veya atık üretimi gibi faktörlerin önemine bağlı olarak, bir yıl ile daha uzun süreler arasında değişiklik göstermek üzere, düzenli aralıklarla hazırlanır. Rapor, ilgili tarafların bilgi ihtiyaçları göz önünde bulundurulur ve kamuya açıktır (örneğin elektronik yayınlar, kütüphaneler, vb).

Rapor hazırlanırken, işletmeci ilgili mevcut çevresel performans göstergelerini kullanabilir, ancak seçilen göstergelerin aşağıdaki özelliklere sahip olduğundan emin olur:

- i. tesisin performansının doğru bir değerlendirmesini sunması
- ii. anlaşılabilir ve kesin olması
- iii. tesisin çevresel performansının gelişiminin değerlendirilebilmesi için yıllara göre karşılaştırmayı mümkün kılması
- iv. sektörle veya ulusal ve bölgesel aktörlerle uygun karşılaştırmaları mümkün kılması
- v. düzenleyici gerekliliklerle uygun karşılaştırmaları mümkün kılması.

(g) belgelendirme kurumu veya harici bir ÇYS doğrulayıcısının onayı:

- yönetim sistemi, denetim prosedürü ve çevre raporunun akredite bir sertifikasyon kurumu veya harici bir ÇYS doğrulayıcısı tarafından incelenmesi ve doğrulanması, düzgün biçimde uygulandığı takdirde sistemin itibarını artırabilir.

(h) Ömür döngüsü sonunda tesisin hizmetten çıkarılmasına ilişkin tasarım hususları

- ileri görüşlülük mevcut tesisin hizmetten çıkarılmasını daha kolay, temiz ve ucuz hale getireceğinden, yeni bir tesis tasarlama aşamasında birimin nihayetinde hizmetten çıkarıldığı zaman meydana gelecek çevresel etkilerin göz önüne alınması
- tesisin hizmetten çıkarılması, arazi (ve yer altı suları) için kontaminasyon riski teşkil eder ve büyük miktarlarda katı atık üretimine sebep olur. Önleyici teknikler prosese özeldir, ancak genel hususlar şunları içerebilir:
 - i. yer altı yapılarından kaçınmak
 - ii. parçaların sökülmesini kolaylaştıran özelliklere yer vermek
 - iii. kontaminasyondan kolayca arındırılacak bitişli yüzeyler tercih etmek
 - iv. içeride kalabilecek kimyasalları en aza indiren ve giderden akmayı veya yıkamayı kolaylaştıran bir ekipman konfigürasyonu kullanmak
 - v. aşamalı olarak kapanması mümkün olan, bağımsız ve esnek birimler tasarlamak
 - vi. mümkün olduğu takdirde biyobozunur ve geri dönüştürülebilir materyaller kullanmak.

(i) Daha temiz teknolojilerin geliştirilmesi:

- tasarımın olabildiğince erken aşamalarında dahil edilen tekniklerin hem daha etkin hem de daha ucuz olması sebebiyle, çevresel koruma, işletmecinin yürüttüğü tüm proses tasarım faaliyetlerinin ayrılmaz bir parçası olmalıdır. Daha temiz teknolojilerin geliştirilmesi konusunun değerlendirilmesi, örneğin Ar-Ge faaliyetleri veya çalışmalarıyla gerçekleştirilebilir. İç faaliyetlere alternatif olarak, ilgili alanda aktif olan diğer işletmecilerden veya araştırma enstitülerinden haberdar olunması ya da uygun olduğu durumlarda bunlardan hizmet satın alınması için düzenlemeler yapılabilir.

(j) Karşılaştırmalı değerlendirme, yani:

- enerji verimliliği ve enerji koruma faaliyetleri, seçilen girdi materyalleri, havaya salınan emisyonlar ve suya yapılan deşarjlar (örneğin Avrupa Kirleticisi Emisyon Kayıtları (EPER) kullanılarak), su tüketimi ve atık üretimi gibi konularda sektörle ve ulusal veya bölgesel aktörlerle sistematik ve düzenli karşılaştırmalar yapılması.

Standartlaştırılmış ve standart dışı ÇYS'ler

ÇYS, standartlaştırılmış veya standart dışı ("özelleştirilmiş") şekilde olabilir. EN ISO 14001:1996 gibi uluslararası alanda kabul gören standartlaştırılmış bir sistemin uygulamaya koyulması ve buna bağlı kalınması, özellikle düzgün bir şekilde gerçekleştirilen dış doğrulamaya tabi tutulduğunda ÇYS'nin güvenilirliğini artırabilir. EMAS, çevre raporları yoluyla sağladığı kamu etkileşimi ve mevcut çevre mevzuatına uygunluğu temin eden mekanizması sayesinde tesisin güvenilirliğini artırır. Ancak, prensipte standart dışı sistemler de, doğru şekilde tasarlandıkları ve uygulamaya koyuldukları sürece eşit derecede etkili olabilirler.

Elde edilen çevresel faydalar

Bir ÇYS'nin uygulanması ve buna bağlı kalınması, işletmecinin tüm dikkatini tesisin çevresel performansına vermesini sağlar. Özellikle hem normal hem de anormal durumlar için açık işletim prosedürlerinin ve bunlarla ilişkili sorumlulukların korunması ve bunlara uygun hareket edilmesi, tesisin izin koşullarının karşılanmasını ve diğer çevresel amaç ve hedeflere daima ulaşılmasını sağlayacaktır.

Çevre yönetim sistemleri tipik olarak tesisin çevre performansının sürekli olarak geliştirilmesine yöneliktir. Ne kadar kötü bir noktadan başlanırsa, kısa vadede o kadar önemli iyileştirmeler beklenebilir. Tesisin çevre performansı halihazırda iyiye, sistem, işletmecinin yüksek performans düzeyini korumasına yardımcı olur.

Çapraz ortam etkileri

Çevre yönetimi teknikleri, EKÖK Direktifinin bütünlük yaklaşımı ile tutarlı bir şekilde, genel çevresel etkilerin ele alınması için tasarlanır.

İşletim verileri

Spesifik bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Yukarıda açıklanan bileşenler, genel olarak tüm EKÖK tesislerine uygulanabilir. ÇYS'nin kapsamı (örneğin detay düzeyi) ve niteliği (örneğin standart veya standart dışı), genel olarak tesisin niteliği, ölçeği ve karmaşıklığının yanı sıra neden olabileceği muhtemel çevresel etkiler ile ilişkilendirilebilir.

Ekonomik boyut

İyi bir ÇYS'nin uygulamaya koyulması ve sürdürülmesine ilişkin maliyetlerin ve ekonomik getirilerin tam olarak belirlenmesi zordur. Aşağıda birtakım çalışmalar sunulmaktadır. Ancak, bunlar yalnızca örnek niteliğindedir ve sonuçları tamamen tutarlı değildir. AB'deki tüm sektörleri temsil etmeyebileceğinden ihtiyatlı bir şekilde incelenmeleri gerekir.

1999 yılında İsveç'te gerçekleştirilen bir araştırmada, İsveç'teki ISO sertifikalı ve EMAS'ye kayıtlı 360 şirketin tamamına bir anket yapılmıştır. Yüzde 50'nin üzerindeki cevap oranıyla, diğer hususların yanında şu sonuçlara varılmıştır:

- ÇYS'yi uygulamaya koyma ve işletme maliyetleri yüksektir fakat çok küçük şirketler haricinde makul ölçüdedir. Harcamaların gelecekte azalması beklenmektedir
- ÇYS ile diğer yönetim sistemlerinin yüksek düzeyli koordinasyonu ve entegrasyonu, maliyetlerin azaltılması için muhtemel bir yol olarak görülmektedir
- Çevresel amaç ve hedeflerin yarısı, tasarruflar ve/veya artan gelirler ile bir yıl içerisinde yatırımları geri ödemektedir
- En yüksek tasarruflar enerji, atık artımı ve ham madde harcamalarının azalması ile elde edilmiştir
- Şirketlerin büyük bir bölümü, pazardaki konumlarının ÇYS ile güçlendiğini düşünmektedir. Şirketlerin üçte biri, ÇYS sayesinde gelirlerinin arttığını bildirmiştir.

Bazı Üye Devletlerde tesisin sertifikalı olması halinde daha az denetim ücreti alınmaktadır.

Bazı araştırmalar¹ şirketin büyüklüğü ile bir ÇYS uygulamanın maliyetinin ters orantılı olduğunu göstermektedir. Benzer bir ters orantı, sermaye yatırımının geri ödeme süresi için de mevcuttur. Her iki unsur da, KOBİ'lerde bir ÇYS uygulanmasının fayda maliyet ilişkisinin büyük şirketlere göre daha elverişsiz olduğuna işaret etmektedir.

İsviçre'deki bir araştırmaya göre, ISO 14001 sisteminin kurulması ve işletilmesinin ortalama maliyeti aşağıdaki gibi değişiklik gösterebilir:

- 1 ila 49 çalışanı olan şirketler için: ÇYS'nin kurulması için 44000 EUR (64000 CHF) ve bir yıl boyunca işletilmesi için 11000 EUR (16000 CHF)
- 250'den fazla çalışanı sahip endüstriyel sahalar için: ÇYS'nin kurulması için 252000 EUR (367000 CHF) ve bir yıl boyunca işletilmesi için 106000 EUR (155000 CHF)

¹ Öm. Klemisch H. ve R. Holger, *Umweltmanagementsysteme in kleinen und mittleren Unternehmen – Befunde bisheriger Umsetzung*, KNI Belgeleri 01/02, Ocak 2002, s 15'te alıntılanan Dyllick ve Hamschmidt (2000, 73); Clausen J., M. Keil ve M. Jungwirth, *The State of EMAS in the EU. Eco-Management as a Tool for Sustainable Development – Literature Study*, Ekolojik Ekonomi Araştırma Enstitüsü (Berlin) ve Uluslararası ve Avrupa Çevre Politikası Enstitüsü (Berlin), 2002, s 15.

Bu ortalama rakamlar, belirli bir endüstriyel saha için gerçek maliyetleri temsil etmeyebilir, zira gerçek maliyetler bazı önemli hususlara (kirleticiler, enerji tüketimi vb.) ve araştırılacak problemlerin karmaşıklık düzeyine de bağlıdır.

Yakın zamanda Almanya’da yapılan bir çalışma (Schaltegger, Stefan ve Wagner, Marcus, *Umweltmanagement in deutschen Unternehmen - der aktuelle Stand der Praxis*, Şubat 2002, s. 106), farklı branşlar için EMAS maliyetlerinin aşağıdaki gibi olduğunu göstermiştir: Bu rakamların, yukarıda bahsi geçen İsviçre merkezli araştırmadaki rakamlardan çok daha düşük olduğu fark edilecektir. Bu, ÇYS’nin maliyetlerini belirleme zorluğunu doğrulayıcı niteliktedir.

Kurma masrafları (EUR):

minimum - 18750
maksimum - 75000
ortalama - 50000

Onay masrafları (EUR):

minimum - 5000
maksimum - 12500
ortalama - 6000

Almanya Girişimciler Enstitüsü tarafından gerçekleştirilen bir araştırma (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.) ise, EMAS ile yıllık olarak elde edilen ortalama tasarruflar ve ortalama geri ödeme süresi hakkında bilgi vermektedir. Örneğin, 80000 EUR’nin üzerindeki uygulama maliyetleri için, yaklaşık bir buçuk yıllık bir geri ödeme süresine denk gelen, yıllık 50000 EUR düzeyinde ortalama tasarruf olduğu tespit edilmiştir.

Sistemin doğrulamasına ilişkin harici maliyetler, Uluslararası Akreditasyon Forumu tarafından yayımlanan kılavuz yardımıyla hesaplanabilir (<http://www.iaf.nu>).

Uygulamanın gerekçeleri

Çevre yönetim sistemleri birçok avantaj sağlayabilir; örneğin:

- şirketin çevresel boyutlarına dair daha iyi bir anlayış
- karar verme süreçleri için daha iyi bir dayanak
- personel motivasyonunun artırılması
- işletme maliyetlerinin azaltılması ve ürün kalitesinin artırılması için ek fırsatlar
- çevre performansının iyileştirilmesi
- şirket imajının iyileştirilmesi
- yükümlülük, sigorta ve uygunsuzluk maliyetlerinin azaltılması
- çalışanlar, müşteriler ve yatırımcılar için daha cazip hale gelme
- düzenleyici kurumların güveninin artması ile azalabilecek düzenleyici gözetim
- çevreci gruplarla ilişkilerin iyileştirilmesi.

Örnek tesisler

Yukarıda, (a)’dan (e)’ye kadar açıklanan özellikler EN ISO 14001:1996 ve Avrupa Topluluğu Eko-Yönetim ve Denetim Programına (EMAS) ait unsurlar olup, (f) ile (g) yalnızca EMAS’ye özeldir. Bu iki standardize sistem, çeşitli EKÖK tesislerinde uygulanmaktadır. Örnek olarak, 2002 Haziran itibarıyla AB kimyasal ve kimyasal ürünler endüstrisinde (NACE kodu: 24) yer alan 357 kuruluş EMAS’ye kayıtlıdır ve bunların çoğu EKÖK tesisi olarak faaliyet göstermektedir.

Birleşik Krallık'ta, İngiltere ve Galler Çevre Ajansı 2001 yılında EKK (EKÖK'nin önceki hali) düzenlemesine tabi tesislerle bir anket düzenlemiştir. Anketin katılımcılarının %32'sinin (EKK tesislerinin %21'i) ISO 14001 sertifikalı, %7'sinin de EMAS'ye kayıtlı olduğu görülmüştür. Birleşik Krallık'taki tüm çimento fabrikaları (yaklaşık 20 adet) ISO 14001 sertifikalıdır ve büyük bölümü EMAS'ye kayıtlıdır. Bir ÇYS'nin (standardize olma gerekliliği aranmaksızın) kurulmasının EKK lisanslarında gerekli kılındığı İrlanda'da, yaklaşık 500 lisanslı tesisten 100 kadarı ISO 14001'e uygun bir ÇYS'ye sahipken, diğer 400 tesis ise standart dışı bir ÇYS uygulamaktadır.

[43, Chimia, 2000] bir OFC sahasında bir ÇYS'nin başarılı bir şekilde uygulanmasına dair aşağıdaki örneği bildirmiştir:

039A,I sahasındaki çeşitli üretim prosesleri, şirketin kendi AAT'sinde arıtılan büyük miktarlarda atık su üretmektedir. Şu anda tüm yasal gereklilikler karşılanıyor olsa da tesis, “Sorumlu Bakım Programının” bir parçası olarak kendiliğinden eko-verimliliği artırmak için iddialı bir hedef belirlemiştir. İki yıl sonra, ilk net faydalar netleşmektedir. Bu süre zarfında, atık su akışlarının çözücü yükünde %27'lik bir azalma elde etmek mümkün olmuştur; sadece çevresel faydalar sağlamakla kalmayıp aynı zamanda ölçülebilir ekonomik faydalar da getirmiştir. Bu, üretim tesislerinde aşağıdakiler tarafından desteklenen çeşitli önlemlerle başarılmıştır:

- bölümler arası çalışma ekipleri (“matris ekipleri”) ve
- ortaya çıkan maliyet tasarruflarına doğrudan çalışan katılımı.

Referans literatür

(Kurumların bir Topluluk eko-yönetim ve denetim planına (EMAS) gönüllü katılımına olanak veren 761/2001 (EC) sayılı Avrupa Parlamentosu ve Konsey Yönetmeliği, Resmi Gazete 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>)

5 MEVCUT EN İYİ TEKNİKLER

Bu bölümün ve içeriklerinin anlaşılması için, okuyucu yeniden belgenin ön sözüne, özellikle ön sözdeki “Belgenin anlaşılması ve kullanımı” başlıklı beşinci bölüme dikkat etmelidir. Bu bölümde sunulan emisyon ve/veya tüketim seviyeleri ve seviye aralıkları, aşağıdaki adımlardan oluşan tekrarlayan bir süreç ile değerlendirilmiştir:

- sektöre ilişkin temel çevresel hususların belirlenmesi
- bu temel hususların ele alınmasında kullanılabilecek en uygun tekniklerin incelenmesi
- Avrupa Birliği ve dünya genelinde mevcut olan verilere dayanarak en iyi çevresel performans seviyelerinin belirlenmesi
- bu performans seviyelerini elde etmek için maliyetler, çapraz ortam etkileri ve tekniklerin uygulanmasının gerekçeleri gibi gerekli koşulların incelenmesi
- genel olarak bu sektör için Mevcut En İyi Teknikler (MET) ve ilgili emisyon ve/veya tüketim seviyelerinin, Yönergedeki Ek IV Madde 2(11)’e uygun olarak seçilmesi.

Avrupa EKÖK Bürosu ve ilgili Teknik Çalışma Grubunun (TÇG) uzman görüşleri, bu adımların her birinde ve bilgilerin sunulma şeklinde temel rol oynamıştır.

Bu değerlendirme temelinde, teknikler ve MET kullanımı ile ilişkili muhtemel emisyon ve tüketim seviyeleri, bir bütün olarak sektörün tamamına uygun olarak değerlendirilmekte olup pek çok durumda sektörde yer alan bazı tesislerin mevcut performansını yansıtmaktadır. “Mevcut en iyi tekniklerle ilişkili” emisyon veya tüketim seviyelerinin sunulduğu durumlarda, MET tanımının bir parçası olan avantaj ve maliyetlerin dengesi göz önünde bulundurularak, bu seviyelerin, açıklanan tekniklerin bu sektörde uygulanması sonucunda beklenebilecek çevre performansını temsil ettiği unutulmamalıdır. Ancak bunlar ne emisyon ne de tüketim için sınır değerlerdir ve bu şekilde anlaşılmalıdır. Bazı durumlarda daha iyi emisyon veya tüketim seviyelerine ulaşılması teknik açıdan mümkün olabilir, ancak bunlar, maliyetleri veya çapraz ortam etkileri nedeniyle sektörün bütünü için MET olarak kabul edilmemektedir. Fakat bu seviyeler, özel gerekçelerin olduğu daha spesifik durumlarda makul kabul edilebilirler.

MET kullanımı ile ilişkili emisyon ve tüketim seviyeleri, belirtilen referans koşullarla (örneğin ortalama alma dönemleri) beraber incelenmelidir.

Yukarıda açıklanan ‘MET ile ilişkili seviyeler’ kavramı, belgenin farklı kısımlarında kullanılan ‘ulaşılabilir/elde edilebilir seviye’ teriminden farklıdır. Belirli bir teknik veya tekniklerin beraber kullanılması ile ‘ulaşılabilir’ olduğu söylenen bir seviyenin, bu tekniklerin kullanıldığı iyi idare edilen ve işletilen bir tesis veya proste, uzun bir süre zarfı boyunca elde edilmesinin beklenebileceği anlaşılmalıdır.

Mevcut olduğu durumlarda, maliyetlere ilişkin veriler önceki bölümde sunulan tekniklerin açıklamalarıyla beraber verilmiştir. Bunlar, söz konusu maliyetlerin büyüklüğüne ilişkin kabaca bir gösterge niteliğindedir. Ancak tekniğin fiilen uygulanmasının maliyeti, örneğin vergiler, ücretler ve ilgili tesisin teknik özellikleri gibi mevcut koşullara oldukça bağlıdır. Bu tür sahaya özel faktörlerin bu belgede tamamıyla değerlendirilmesi mümkün değildir. Maliyetlere ilişkin verilerin mevcut olmadığı durumlarda, tekniklerin ekonomik uygulanabilirliğine ilişkin çıkarımlara mevcut tesislerin gözlemlenmesi sonucunda ulaşılmıştır.

Bu bölümde verilen genel MET'lerin, mevcut bir tesisin güncel performansını veya yeni bir tesise dair bir teklifi değerlendirmede kullanılabilecek bir referans noktası teşkil etmesi amaçlanmaktadır. Bu şekilde, tesis için uygun "MET temelli" koşulların belirlenmesine veya Madde 9(8) uyarınca genel bağlayıcı kuralların oluşturulmasına katkı sağlayacaklardır. Yeni tesislerin burada sunulan genel MET seviyelerinde, hatta bunlardan daha iyi seviyelerde performans gösterebilecek şekilde tasarlanabileceği öngörülmektedir. Mevcut tesislerin ise, her durumda ekonomik ve teknik uygulanabilirliğe tabi olmak üzere, genel MET seviyelerine yaklaşabileceği veya bu seviyelerin üzerine çıkabileceği düşünülmektedir.

MET referans belgeleri hukuken bağlayıcılığı olan standartlar öngörmemekle birlikte, endüstriye, Üye Devletlere ve kamuya, belirtilen tekniklerin kullanılması ile ulaşılabilecek emisyon ve tüketim seviyeleriyle ilgili bilgi verme ve yönlendirmede bulunma amacı taşırlar. Özel durumlar için uygun sınır değerlerinin, EKÖK Yönergesinin amaçları ve yerel hususlar göz önüne alınarak belirlenmesi gerekmektedir.

Diğer MET-Ref'lere yönelik arayüzler

"Kimya sektöründe yaygın atık gaz ve atık su arıtma/yönetim sistemleri" (CWW) konulu MET-Ref, kimyasal endüstrisinin genelinde yaygın olarak uygulanabilen teknikleri açıklamaktadır. Sonuç olarak, yalnızca genel sonuçlara ulaşılmış ve Organik İnce Kimyasalların imalatının belirli özellikleri dikkate alınmamıştır.

Bir bilgi kaynağı olarak CWW hakkındaki MET-Ref sonuçlarının kullanıldığı OFC hakkındaki MET-Ref'de, OFC bağlamında bu tekniklerin ek bir değerlendirmesi sunulmaktadır. Belgenin ana konusu, işletme modunun (toplu imalat, üretim operasyonları, sık ürün değişiklikleri) arıtma tekniklerinin seçimi ve uygulanabilirliği üzerindeki etkisinin yanı sıra çok amaçlı bir sahayı yönetmenin zorluklarıdır. Ayrıca performans değerlendirmesi yapılmakta ve OFC'ye özgü bilgi ve verilere dayalı olarak sonuçlara ulaşılmaktadır. OFC tesisleri için, OFC hakkındaki MET-Ref'nin sonuçları, CWW'ye dair MET-Ref'nin genel sonuçlarına göre önceliklidir. Suyu dolaylı salımlarla (örneğin endüstriyel parklarda veya bir kentsel atık su arıtma tesisinde ortak arıtma) ilgili olarak, EKÖK Yönergesi Madde 2(6)'da bir bütün olarak çevrenin korunması için eş değer bir seviyenin garanti edilmesi öngörülmekte ve dolaylı salımın çevrede daha yüksek kirlilik seviyelerine yol açmadığına dair bir hüküm yer almaktadır.

Geri kazanım veya azaltma tekniklerinin ayrıntılı açıklamaları, CWW'ye dair MET-Ref'de bulunabilir [31, Avrupa Komisyonu, 2003]

Dökme veya tehlikeli malzemelerin depolanması için MET'ler, Depolamadan Kaynaklanan Emisyonlara ilişkin MET-Ref'de [64, Avrupa Komisyonu, 2005] açıklanmıştır.

İyi izleme uygulamaları için, İzlemenin Genel İlkelerine ilişkin MET-Ref'ye bakınız [108, Avrupa Komisyonu, 2003].

OFC'ye ilişkin MET-Ref'nin sonuçlarının diğer sektörel MET-Ref'lerle ("dikey" MET-Ref'ler olarak adlandırılır; örneğin Çözücülerin Kullanımı ile Yapılan Yüzey İşlemlerine ilişkin MET-Ref) karşılaştırılmasından kasıtlı olarak kaçınılır, çünkü diğer sektörlerin farklı temel çevre sorunları ve farklı ekonomik dengeleri olabilir.

Kütle akışı ve konsantrasyon seviyeleri

Genel MET'ler ile ilişkili emisyon seviyelerinin hem konsantrasyon hem de kütle akışı cinsinden verildiği bu bölümde, belirli durumlarda bunlardan daha büyük olanının MET referansı teşkil etmesi öngörülmektedir. MET ile ilgili tüm emisyon seviyeleri, noktasal kaynaklardan çıkan emisyonlarla ilgilidir. Farklı bir şekilde belirtilmediği takdirde, havaya salınan emisyonlar Nm³ ile ilgilidir.

5.1 Çevresel etkinin önlenmesi ve en aza indirilmesi

5.1.1 Çevresel etkinin önlenmesi

5.1.1.1 Çevre, sağlık ve güvenlik hususlarının proses geliştirme çalışmalarına entegre edilmesi

Çevre, sağlık ve güvenlik hususları, proses geliştirme çalışmalarının başlarında ele alınırsa, bir prosesin çevresel etkisinin başarılı bir şekilde önlenmesi ve en aza indirilmesi olasılığı artar. Bu, üretim proseslerinin cGMP veya Avrupa İlaç Değerlendirme Ajansı (EMA), Amerika Birleşik Devletleri Gıda ve İlaç Dairesi (FDA) veya API üretimi için geçerli diğer ilaç onay makamları tarafından verilecek onaylar gibi diğer düzenlemeler kapsamında doğrulama prosedürleri gerektirdiği durumlarda bu daha da geçerlidir. Bu gibi durumlarda, bir prosesin güçlendirilmesi, uzun ve maliyetli yeniden değerlendirme süreçlerine neden olur. Amaç, çevresel sorunları önlemek ve bu sorunların değerlendirilmesi ve dikkate alınması için denetlenebilir bir iz sağlamaktır. Bununla birlikte, çoğu zaman bir ödünleşme yapılmalı veya özelliklerden biri diğerinden daha fazla tercih edilmelidir. Alternatif sentez ve reaksiyon koşulları için örnekler Bölüm 4.1.4'te verilmiştir. Gerçekten, çok çeşitli kaçınılmaz atık akışlarının yönetimi ve arıtımı, çok amaçlı bir sahada çok önemli görevlerdir (bkz. Bölüm 5.2).

MET, çevre, sağlık ve güvenlik hususlarının proses geliştirme çalışmalarına entegre edilmesine ilişkin bir denetim izi sağlamaktır (bkz. Bölüm 4.1.2).

BAT, yeni prosesleri aşağıdaki gibi geliştirmektir (bkz. Bölüm 4.1.1):

- a) Kullanılan tüm girdi malzemelerinin en üst düzeyde nihai ürüne dahil edilmesini sağlamak için proses tasarımı iyileştirmek (bkz. örneğin Bölüm 4.1.4.3 ve 4.1.4.8)
- b) insan sağlığı ve çevre için toksisitesi çok az olan veya hiç olmayan maddeler kullanmak. Maddelerin kaza, salım, patlama ve yangın olasılığını en aza indirecek şekilde seçilmesi gerekir (örneğin çözücü seçimi için bkz. Bölüm 4.1.3).
- c) yardımcı maddelerin kullanımını önlemek (örneğin çözücüler, ayırma maddeleri vb., örneğin bkz. Bölüm 4.1.4.2)
- d) ilgili çevresel ve ekonomik etkileri dikkate alarak enerji gereksinimlerinin en aza indirilmesi. Ortam sıcaklıkları ve basınçlarında gerçekleştirilen reaksiyonlar tercih edilmelidir.
- e) teknik ve ekonomik olarak uygulanabilir durumlarda, tükenen ham maddeler yerine yenilenebilir olanların kullanılması
- f) gereksiz türevlendirmeden (örneğin bloklama veya koruma grupları) kaçınılması
- g) tipik olarak stokiometrik reaksiyon maddelerinden daha üstün olan katalitik reaksiyon maddelerinin uygulanması (bkz. örneğin Bölüm 4.1.4.4 ve 4.1.4.5)

5.1.1.2 Proses güvenliği ve kontrolsüz reaksiyonlarının önlenmesi

Güvenlik değerlendirmesi, önemli çevresel etkileri olabilecek kazaların önlenmesine yardımcı olabileceği için bu belgede sunulmuştur. Ancak bu konu belgede tam olarak ele alınamamıştır. Proses güvenliği alanı burada sunulandan çok daha geniştir. Bölüm 4.1.6.3'te, ek bilgi için bir referans listesi yer almaktadır.

5.1.1.2.1 Güvenlik değerlendirmesi

MET, normal işletim için yapılandırılmış bir güvenlik değerlendirmesi yapmak ve kimyasal proses sapmalarından kaynaklanan etkileri ve tesisin işletimindeki sapmalardan kaynaklanan etkileri hesaba katmaktır (bkz. Bölüm 4.1.6).

Bir prosesin yeterince kontrol edilebilmesini sağlamak için MET, aşağıdaki tekniklerden birini veya birkaçını birlikte uygulamaktır (sıralama olmadan verilmiştir, bkz. Bölüm 4.1.6.1):

- a) organizasyonel tedbirler
- b) kontrol mühendisliği tekniklerini içeren kavramlar
- c) reaksiyon durdurucular (örneğin nötralizasyon, söndürme)
- d) acil soğutma
- e) basınca dayanıklı yapı
- f) basınç tahliyesi.

5.1.1.2.2 Tehlikeli maddelerin taşınması ve depolanması

Tehlikeli maddelerin taşınması ve depolanmasında, riskleri sınırlamak için önlemler alınması gerekir. Toksik maddelerin kullanıldığı ve taşındığı sahalarda, operatörlerin normal işletimde güvenli bir şekilde çalışmak ve normal işlemlerden sapmalar meydana geldiğinde yeterli müdahalede bulunmak için yeterli bilgiye ihtiyacı vardır:

MET, tehlikeli maddelerin taşınması ve depolanmasından kaynaklanan riskleri sınırlamak için prosedürler ve teknik önlemler oluşturmak ve uygulamaktır (örneğin, bkz. Bölüm 4.2.30).

MET, tehlikeli maddelerle uğraşan operatörlere yeterli eğitim vermektir (örneğin, bkz. Bölüm 4.2.29).

5.1.2 Çevresel etkinin en aza indirilmesi

5.1.2.1 Tesis tasarımı

Bir tesisin tasarımı kolayca değiştirilemez; bu nedenle mevcut tesisler için kademeli olarak iyileştirme yapılması gerekir. Örneğin, yer çekimi akışını kullanma olasılığı, fiili olarak mevcut olan üretim binasına bağlıdır (binada beş kat olması gerekir) ve birçok durumda mümkün olmayabilir.

MET, aşağıdakileri içeren teknikleri uygulayarak emisyonları en aza indirecek şekilde yeni tesisler tasarlamaktır (bkz. Bölüm 4.2.1, 4.2.3, 4.2.14, 4.2.15, 4.2.21):

- kapalı ve sızdırmaz ekipmanların kullanılması
- üretim binasının kapatılması ve mekanik olarak havalandırılması
- VOC'lerin kullanıldığı proses ekipmanları için inert gaz örtüsü kullanılması
- çözücü geri kazanımı için reaktörlerin bir veya daha fazla yoğunlaştırıcıya bağlanması
- yoğunlaştırıcıların geri kazanım/azaltma sistemine bağlanması
- pompalar yerine yer çekimi akışının kullanılması (pompalar önemli bir kaçak emisyon kaynağı olabilir)
- atık su akışlarının ayrıştırılmasının ve seçici olarak arıtılmasının sağlanması
- istikrarlı ve verimli bir işletim sağlamak için modern bir proses kontrol sisteminin uygulanmasıyla yüksek derecede otomasyon sağlanması.

5.1.2.2 Zemin koruma ve su tutma alternatifleri

MET, zemin ve yer altı suları için kontaminasyon riski teşkil edebilecek maddelerin (genellikle sıvılar) kullanıldığı tesisleri, dökülme ihtimalini en aza indirecek şekilde tasarlamak, inşa etmek, işletmek ve bakımını yapmaktır. Tesisler sızdırmaz, sağlam ve olası mekanik, termal veya kimyasal strese karşı yeterli dayanıklılığa sahip olmalıdır (bkz. Bölüm 4.2.27).

MET, sızıntıların hızlı ve güvenilir bir şekilde fark edilmesini sağlamaktır (bkz. Bölüm 4.2.27).

MET, arıtma veya bertarafı sağlamak amacıyla dökülen ve sızan maddeleri güvenli bir şekilde tutmak için yeterli tutma hacimlerini sağlamaktır (bkz. Bölüm 4.2.27).

MET, yangın söndürme suyunu ve kontamine olmuş yüzey suyunu güvenli bir şekilde tutmak için yeterli tutma hacmini sağlamaktır (bkz. Bölüm 4.2.28).

MET, aşağıdaki tekniklerin tümünü uygulamaktır (ayrıca bkz. Bölüm 4.2.27):

- yükleme ve boşaltmanın yalnızca sızıntı akışına karşı korunan belirlenmiş alanlarda yapılması
- bertaraf edilecek malzemelerin sızıntı akışına karşı korunan belirlenmiş alanlarda depolanması ve toplanması
- dökülmenin meydana gelebileceği tüm pompa haznelerinin veya diğer arıtma tesisi odalarının yüksek sıvı seviyesi alarmları ile donatılması veya onun yerine personel tarafından pompa haznelerinin düzenli olarak denetlenmesi
- flanşlar ve valfler dahil olmak üzere tankları ve boru hatlarını test etmek ve denetlemek için programlar oluşturulması
- sınırlama bariyerleri ve uygun emici malzeme gibi dökülme kontrol ekipmanlarının sağlanması
- setlerin bütünlüğünün test edilmesi ve gösterilmesi
- tankların taşma önleme sistemleriyle donatılması.

5.1.2.3 VOC emisyonlarının en aza indirilmesi**5.1.2.3.1 Kaynakların kapatılması**

Bir örnek, kapalı sistemlerde katı ürünlerin veya ara ürünlerin çözücülerden ayrılmasıdır. Bu, filtre kurutucularının uygulanmasıyla veya sonraki işlemler için ıslak filtre çamuru boşaltılırken sistemin kapalı tutulmasıyla gerçekleştirilir (bkz. Bölüm 4.2.19).

MET, kontrolsüz emisyonları en aza indirmek için kaynakları muhafazalara koymak ve açıklıkları kapatmaktır (bkz. Bölüm 4.2.14).

5.1.2.3.2 Kapalı devrelerde kurutma

MET, çözücü geri kazanımı için yoğunlaştırıcılar dahil olmak üzere kapalı devreler kullanarak kurutmanın gerçekleştirilmesidir (bkz. Bölüm 4.2.14).

5.1.2.3.3 Çözücü kullanarak ekipman temizliği

Çoğu zaman ekipmanların (örneğin kaplar) temizliği, çözücüyle gerçekleştirilen bir son durulama ile tamamlanır. Ekipmanlar kapalı tutulur ve kalan çözücü, vakum uygulanarak ve/veya kap boşaltıldıktan sonra hafifçe ısıtılarak ve buharlar uzaklaştırılarak giderilir (bkz. Bölüm 4.2.13).

MET, durulama ve çözücülerle temizleme için ekipmanları kapalı tutmaktır (bkz. Bölüm 4.2.14).

5.1.2.3.4 Proses havalandırmalarının devridaimi

MET, saflık gereksinimlerinin imkan tanıdığı durumlarda proses buharlarının devridaimini uygulamaktır (bkz. Bölüm 4.2.14).

5.1.2.4 Egzoz gazı hacim akışlarının ve yüklerinin en aza indirilmesi**5.1.2.4.1 Açıklıkların kapatılması**

Belirli bir sıcaklıkta (örneğin bir yoğunlaştırıcı tarafından ayarlanan), bir egzoz gazının kütle akışını kontrol etmek için belirleyici parametre hacim akışıdır.

MET, proses ekipmanlarıyla gaz toplama sistemine hava Emilmesini önlemek için gereksiz açıklıkları kapatmaktır (bkz. Bölüm 4.2.14 ve 4.3.5.17).

5.1.2.4.2 Proses ekipmanlarının hava geçirmezliğinin test edilmesi

Bu, ekipmanlar bir vakum veya basıncı (örneğin, en az 30 dakika boyunca yaklaşık 100 mbar'lık bir vakum) tutana kadar tüm açıklıkları kapatarak ve sızdırmazlığı sağlayarak gerçekleştirilir.

MET, başta kaplar olmak üzere proses ekipmanlarının hava sızdırmazlığını sağlamaktır (bkz. Bölüm 4.2.16).

5.1.2.4.3 İncertleştirme

Ekipmanların hava geçirmezlik testi düzenli olarak yapılır ve sürekli incertleştirme yerine şoklu incertleştirme uygulanmasına olanak sağlar. Yine de, örneğin proseslerin O₂ ürettiği veya proseslerin incertleştirmeden sonra daha fazla malzeme yüklemesi gerektirdiği durumlarda, güvenlik gereklilikleri nedeniyle sürekli incertleştirme kabul edilmelidir.

MET, sürekli incertleştirme yerine şoklu incertleştirme uygulamaktır (bkz. Bölüm 4.2.17).

5.1.2.4.4 Damıtmalardan çıkan egzoz gazı hacim akışlarının en aza indirilmesi

Yoğunlaştırıcının yerleşimi yeterli ısı giderimine izin verdiği takdirde, damıtmadan kaynaklanan egzoz gazı hacim akışları hemen hemen sıfıra indirilebilir.

MET, yoğunlaştırıcı yerleşiminin optimizasyonu ile damıtma proseslerinden çıkan egzoz gazı hacim akışlarını en aza indirmektir (bkz. Bölüm 4.2.20).

5.1.2.4.5 Kaplara sıvı ilavesi

Üstten besleme veya alttan beslemeyle veya daldırma bacağı kullanılarak bir kaba sıvı ilavesi mümkündür. Organik bir sıvı eklenecekse, üstten besleme yoluyla ekleme yapıldığında yer değiştiren gazdaki organik yük yaklaşık 10 ila 100 kat daha yüksek olur. Eğer kaba hem katılar hem de bir organik sıvı eklenecekse, sıvının alttan beslenmesi durumunda katılar dinamik bir kapak olarak kullanılabilir:

MET, reaksiyon kimyası ve/veya güvenlik hususlarının izin verdiği ölçüde, kaplara sıvı ilavesini alttan beslemeyle veya daldırma bacağıyla yapmaktır (bkz. Bölüm 4.2.15, 4.2.18). Bu gibi durumlarda, sıvının duvara yönlendirilmiş bir boru ile üstten beslemeyle eklenmesi, sıçramayı ve dolayısıyla yer değiştiren gazdaki organik yükü azaltır.

Bir kaba hem katı hem de organik bir sıvı eklenecekse MET, yoğunluk farkının yer değiştiren gazdaki organik yükün azalmasını sağladığı durumlarda, reaksiyon kimyası veya güvenlik hususlarının izin verdiği ölçüde katıları örtü olarak kullanmaktır (bkz. Bölüm 4.2.18).

5.1.2.4.6 Pik emisyon konsantrasyonlarının en aza indirilmesi

Kesikli proseslerin karakteristik bir özelliği, egzoz gazlarının kirletici yükü ve hacim akışındaki değişikliklerdir. Bu değişiklikler, geri kazanım ve azaltma tekniklerinin uygulanması bakımından zorluk teşkil eder ve sıklıkla, istenmeyen ve daha büyük çevresel etkilere neden olabilecek emisyon konsantrasyonu piklerine yol açar:

MET, örneğin aşağıdaki yöntemlerle pik yük ve akışların birikimini ve ilgili emisyon konsantrasyon piklerini en aza indirmektir:

- a) üretim matrisinin optimizasyonu (bkz. Bölüm 4.3.5.17)
- b) yumuşatma filtrelerinin uygulanması (bkz. Bölüm 4.3.5.16 ve Bölüm 4.3.5.13).

5.1.2.5 Atık su akışlarının miktar ve yükünün en aza indirilmesi**5.1.2.5.1 Yüksek tuz içerikli ana sıvılar**

Ürünlerin veya ara ürünlerin sulu çözeltilerinden ayrılması, sıklıkla oldukça yüklü sulu ana sıvıların oluşmasına yol açar. Özellikle ürünün tuzla çökeltme veya toplu nötralizasyonla elde edildiği durumlarda, bu tür ana sıvıların yüksek tuz içeriği çoğu zaman saflaştırmayı zorlaştıran bir faktördür. Ürünlerin veya ara ürünlerin alternatif ayrımı, verimi ve hatta ürün kalitesini arttırabilir, ancak alternatif ayırma tekniklerinin teknik uygulanabilirliği her durum özelinde ayrı değerlendirilmelidir. Diğer örnekler için Bölüm 4.2.4, 4.2.25 ve 4.2.26'ya bakınız.

MET, yüksek tuz içeriğine sahip ana sıvıların kullanımından kaçınmak veya aşağıdaki gibi alternatif ayırma tekniklerinin uygulanmasıyla ana sıvıların saflaştırılmasını sağlamaktır (bkz. Bölüm 4.2.24).

- a) membran prosesleri
- b) çözücü bazlı prosesler
- c) reaktif özütleme
- d) veya ara izolasyonu atlamak.

5.1.2.5.2 Karşı akımlı ürün yıkama

Bir bitirme adımı olarak, organik ürünler, safsızlıkları gidermek için genellikle sulu bir faz ile yıkanır. Düşük su tüketimi (ve düşük atık su üretimi) ile yüksek verimlilikler, karşı akışlı yıkama ile elde edilebilir. Ancak yıkama işleminin optimizasyon derecesi, üretim düzeyine ve düzenliliğine bağlıdır. Küçük miktarlar, deneysel üretim çalışmaları ve nadir üretim operasyonları söz konusu olduğunda, karşı akımlı ürün yıkama uygulanamaz.

MET, üretim ölçeğinin imkan verdiği durumlarda, karşı akımlı ürün yıkama tekniğini uygulamaktır (bkz. Bölüm 4.2.22).

5.1.2.5.3 Susuz vakum oluşturma

Susuz vakum oluşturma, örneğin kuru çalışan pompalar, halka ortamı olarak çözücü kullanan sıvı halkalı pompalar veya kapalı çevrim sıvı halkalı pompalar kullanılarak gerçekleştirilir. Ancak, bu tekniklerin uygulanabilirliğinin kısıtlı olduğu durumlarda (bkz. aşağıdaki çapraz referanslar), buhar enjektörlerinin veya su halkalı pompaların kullanılması makuldür.

MET, susuz vakum oluşturma uygulamaktır (bkz. Bölüm 4.2.5, 4.2.6 ve 4.2.7).

5.1.2.5.4 Reaksiyonların tamamlanmasının belirlenmesi

Bir kimyasal prosesin tamamlandığının kesin olarak belirlenmesi, bir kesikli prosesin neden olduğu atık su akışlarındaki potansiyel yükü en aza indirir.

Kesikli prosesler için MET, reaksiyonun istenen son noktasının belirlenmesi için net prosedürler oluşturmaktır (örneğin bkz. Bölüm 4.2.23).

5.1.2.5.5 Dolaylı soğutma

Dolaylı soğutma, güvenli sıcaklık kontrolü, sıcaklık sıçramaları veya sıcaklık şoku sağlamak için su veya buz ilavesi gerektiren proseslerde uygulanamaz. Doğrudan soğutma, "kontrolün kaybedildiği" durumları (bkz. Bölüm 4.1.6.2) kontrol etmek için veya ısı eşanjörlerinin tıkanmasıyla ilgili endişelerin olduğu durumlarda da gerekli olabilir.

MET, dolaylı soğutma uygulamaktır (bkz. Bölüm 4.2.9).

5.1.2.5.6 Temizlik

Üretim tesisi temizleme prosedürleri, ortaya çıkan atık su yüklerini azaltmak için optimize edilebilir. Özellikle ek bir temizleme aşamasının (ön durulama) eklenmesi, yıkama sularından büyük miktarda çözücünün ayrılmasını sağlar. Borularda farklı malzemelerin sıklıkla taşındığı durumlarda, pig teknolojisinin kullanımı, temizleme prosedürlerindeki ürün kayıplarını azaltmak için başka bir seçenektir (bkz. Bölüm 4.2.8).

MET, yıkama sularındaki organik yükü en aza indirmek için ekipmanları durulamadan/temizlemeden önce bir ön durulama adımı uygulamaktır (bkz. Bölüm 4.2.12).

5.1.2.6 Enerji tüketiminin en aza indirilmesi

Bir OFC sahasında, çok çeşitli prosesler/işlemler, soğutma ve ısıtmayı, ısı alışverişini veya sıcaklık profillerinin kullanımını içerir. Isı tüketimini optimize etmek için bariz bir örnek, enerjik olarak birleştirilmiş damıtmalarda, başka bir prosese enerji girdisi olarak artık ısının kullanılmasıdır. Başka bir örnek olarak, Bölüm 4.2.10'da, 300'den fazla ürün üreten 30 reaktörlü ve kesikli prosesler uygulayan bir OFC sahasında başarılı bir şekilde uygulanan Pinch metodolojisi kavramından bahsedilmektedir.

MET, seçenekleri değerlendirmek ve enerji tüketimini optimize etmektir (örnekler için bkz. Bölüm 4.2.11 ve 4.2.20).

5.2 Atık akışlarının yönetimi ve arıtılması

Çok çeşitli kaçınılmaz atık akışlarının yönetimi ve arıtımı, çok amaçlı bir sahada önemli görevlerdir. Ancak, geri kazanım/azaltma teknikleri yatırımına bir alternatif olarak, atık akışı miktar veya yüklerini önlemek veya en aza indirmek, döngüleri kapatmak veya saha içinde ya da saha dışında yeniden kullanımı sağlamak için prosesin modernizasyonu her zaman bir seçenek olarak değerlendirilmelidir (bkz. Bölüm 5.1'deki MET ve örnekler için Bölüm 4.1.4.2 ve 4.1.4.3). Çok amaçlı bir sahadaki işletim modu ve sık ürün değişimi, doğal olarak esnek geri kazanım/azaltma çözümlerini (örneğin modüler konseptler (bkz. Bölüm 4.3.5.17) veya çeşitli görevleri verimli ve aynı anda yerine getiren teknikler) destekler (örnekler için bkz. Bölüm 4.2.1 ve 4.3.5.7). Ayrıca, Bölüm 4.3.7.4'te gösterildiği gibi atık su akışları için ortak ön arıtma/arıtma platformları gibi çözümler de dahil olmak üzere harici arıtma her zaman bir seçenek olarak düşünülmelidir.

5.2.1 Kütle denklikleri ve proses atık akışı analizi

Kütle denklikleri, çok amaçlı bir üretimi anlamak ve iyileştirme stratejileri için önceliklerin geliştirilmesi açısından önemli araçlardır. Atık akışlarının yönetimi, oluşan atık akışının özelliklerine ilişkin bilgilere ve nihai emisyon verileri de dahil olmak üzere atık akışlarının arıtılmasının sonuçlarının izlenmesine dayanır.

5.2.1.1.1 Kütle denklikleri

MET VOC'ler (CHC'ler dahil), TOC veya KOİ, AOX veya EOX ve ağır metaller için yıllık bazda kütle denkliklerini belirlemektir bkz. Bölüm 4.3.1.4, 4.3.1.5 ve 4.3.1.6).

5.2.1.1.2 Atık akışı analizi

MET, atık akışının kaynağını belirlemek için ayrıntılı bir atık akışı analizi gerçekleştirmek ve egzoz gazlarının, atık su akışlarının ve katı kalıntıların yönetimini ve uygun şekilde arıtılmasını sağlamak için bir temel veri setini oluşturmaktır (bkz. Bölüm 4.3.1.1).

5.2.1.1.3 Atık su akışlarının değerlendirilmesi

MET, bilimsel bir bakış açısından alakasız görünmediği sürece, atık su akışları için en azından Tablo 5.1'de verilen parametreleri değerlendirmektir (bkz. Bölüm 4.3.1.2).

Parametre	
Parti başına miktar	Standart
Yıllık parti sayısı	
Günlük miktar	
Yıllık miktar	
KOİ veya TOC	
BOİ ₅	
pH	
Biyolojik olarak yok edilebilirlik	
Biyolojik engelleme (nitrifikasyon dahil)	
AOX	Hangi durumlarda beklendiği
CHC'ler	
Çözücüler	
Ağır metaller	
Toplam N	
Toplam P	
Klorür	
Bromür	
SO ₄ ²⁻	
Artık toksisite	

Tablo 5.1: Atık su akışlarının değerlendirilmesi için parametreler

5.2.1.1.4 Havaya salınan emisyonların izlenmesi

Atık gaz emisyonlarının izlenmesi, üretim proseslerinin işletim modunu (kesikli, yarı sürekli veya sürekli) yansıtmalı ve ayrıca, özellikle ekotoksikolojik potansiyele sahip maddeler salınıyorsa, bu maddelerin emisyonunu da hesaba katmalıdır. Kısa numune alma periyotlarından elde edilen seviyeler yerine emisyon profilleri kaydedilmelidir. Emisyon verileri, emisyonlardan sorumlu işlemlerle ilgili olmalıdır.

Havaya salınan emisyonlar için MET, üretim prosesinin işletim modunu yansıtan emisyon profilini izlemektir (bkz. Bölüm 4.3.1.8).

Oksidatif olmayan bir azaltma/geri kazanım sistemi olması durumunda MET, çeşitli proseslerden çıkan egzoz gazlarının merkezi bir geri kazanım/azaltma sisteminde arıtıldığı sürekli bir izleme sistemi (örneğin FID) kullanmaktır (bkz. Bölüm 4.3.1.8).

MET, eko-toksikolojik potansiyeli olan maddelerin salınması durumunda bunları ayrı ayrı izlemektir (bkz. Bölüm 4.3.1.8).

5.2.1.1.5 Hacim akışlarının her birinin değerlendirilmesi

Atık gaz emisyon durumunu ve iyileştirme stratejilerinin temelini anlamanın anahtarı, geri kazanım ve azaltma sistemlerine giden hacim akışına proseslerin ve işlemlerin ayrı ayrı katkısının bilgisine sahip olmaktır.

MET, proses ekipmanlarından geri kazanım/azaltma sistemlerine doğru akan egzoz gazlarının hacim akışlarını değerlendirmektir (bkz. Bölüm 4.3.1.7).

5.2.2 Çözücülerin yeniden kullanımı

MET, saflık gereklilikleri (örneğin cGMP kapsamındaki gereklilikler) izin verdiği ölçüde çözücülerini aşağıdaki yollarla yeniden kullanmaktır:

- a) Saflık gereklilikleri izin verdiği ölçüde, bir üretim operasyonunun önceki partilerinde kullanılan çözücünün gelecekteki partiler için kullanılması (bkz. Bölüm 4.3.4)
- b) saha içinde veya dışında saflaştırma ve yeniden kullanım için kullanılmış çözücülerin toplanması (örneğin, bkz. Bölüm 4.3.3)
- c) ısıl değerini saha içinde veya dışında kullanımı için kullanılmış çözücülerin toplanması (bkz. Bölüm 4.3.5.7)

5.2.3 Egzoz gazlarının arıtılması**5.2.3.1 VOC geri kazanım/azaltma tekniklerinin seçimi ve elde edilebilir emisyon seviyeleri**

VOC arıtma tekniğinin seçimi, çok amaçlı bir sahada çok önemli bir görevdir. Hacim akışları çok amaçlı bir sahada geniş bir çeşitlilik gösterdiğinden, tekniklerin seçiminde anahtar parametre, emisyon noktası kaynaklarından kg/saat cinsinden ortalama kütle akışlarıdır. Bütün bir saha, tek bir üretim binası veya tek bir proses için tekniklerden biri veya bir kaç bir geri kazanım/azaltma sistemi olarak uygulanabilir. Bu, ilgili duruma bağlıdır ve noktasal kaynakların sayısını etkiler.

5.2.3.1.1 VOC geri kazanım/azaltma tekniklerinin seçimi

MET, Şekil 5.1'deki akış şemasına göre VOC geri kazanım ve azaltma tekniklerini seçmektir.

5.2.3.1.2 Oksidatif olmayan VOC geri kazanım ve azaltma teknikleri

Oksidatif olmayan geri kazanım/azaltma teknikleri, hacim akışlarının en aza indirilmesinden sonra verimli bir şekilde uygulanır (bkz. Bölüm 5.1.2.4) ve elde edilen konsantrasyon seviyeleri, örneğin bina veya oda havalandırmasından gelen hacim akışları ile seyreltilmeden ilgili hacim akışı ile ilişkilendirilmelidir.

Oksidatif olmayan VOC geri kazanım veya azaltma tekniklerinin uygulandığı durumlarda MET, emisyonları Tablo 5.2'de verilen seviyelere düşürmektir (bkz. Bölüm 4.3.5.6, 4.3.5.11, 4.3.5.14, 4.3.5.17, 4.3.5.18).

Parametre	Noktasal kaynaklardan çıkan ortalama emisyon seviyesi*
Toplam organik C	0,1 kg C/saat veya 20 mg C/m ³ **
* Ortalama alma süresi, emisyon profili ile ilgilidir (bkz. Bölüm 5.2.1.1.4 ve 4.3.1.8); seviyeler kuru gaz ve Nm³ ile ilgilidir. ** Konsantrasyon seviyesi, seyreltme olmaksızın hacim akışlarıyla ilgilidir (örneğin oda veya bina havalandırmasından çıkan hacim akışları).	

Tablo 5.2: Oksidatif olmayan geri kazanım/azaltma teknikleri için MET ile ilişkili VOC emisyon seviyeleri

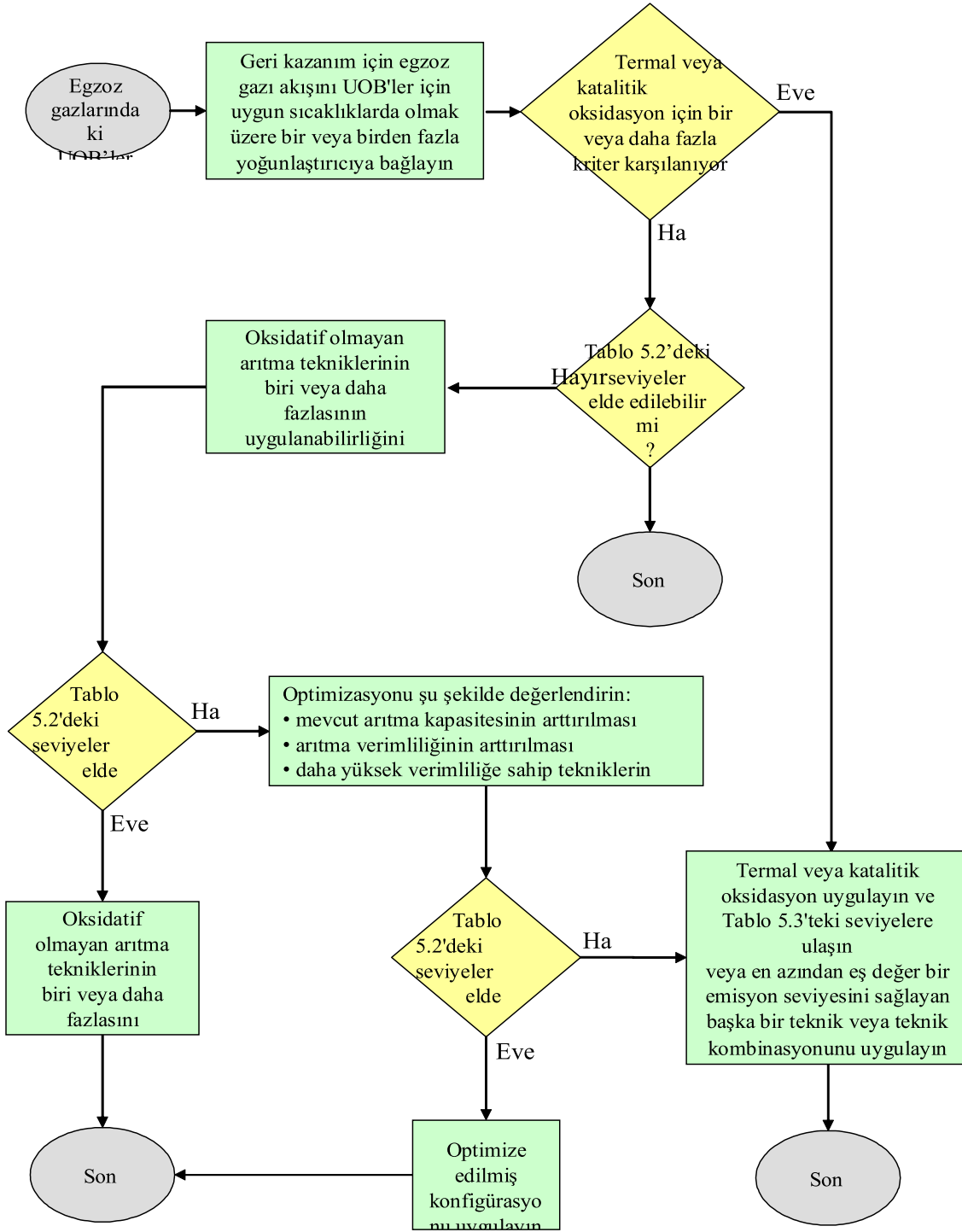
5.2.3.1.3 Termal oksidasyon/yakma ve katalitik oksidasyon yoluyla VOC'lerin azaltılması

Termal oksidasyon/yakma ve katalitik oksidasyon, VOC'leri en yüksek verimlilikle yok etmek için kanıtlanmış tekniklerdir, ancak önemli çapraz ortam etkilerine neden olurlar. Doğrudan karşılaştırma yapmak gerekirse, katalitik oksidasyon daha az enerji tüketir ve daha az NO_x oluşturur ve bu nedenle teknik olarak mümkün olduğunda tercih edilir. Termal oksidasyon, destek yakıtının organik sıvı atıklarla değiştirilebildiği (örneğin teknik/ekonomik olarak sahada bulunan ve geri kazanılamayan atık çözücüler) veya atık su akışlarından organik bileşiklerin sıyrılmasıyla ototermal işlemin mümkün olduğu durumlarda avantajlıdır (bkz. Bölüm 4.3.5.9 ve Bölüm 5.2.4.3'teki MET). Egzoz gazlarının VOC'lere ek olarak yüksek miktarda başka kirletici maddeler içerdiği durumlarda, termal oksidasyon, örneğin pazarlanabilir HCl'nin geri kazanılmasına (bkz. Bölüm 4.3.5.2) veya termal oksitleyici bir DeNO_x ünitesi ile donatılmışsa veya iki aşamalı yanma sistemi olarak tasarlanmışsa, NO_x'in verimli bir şekilde azaltılmasına olanak tanıyabilir (bkz. Bölüm 4.3.5.7). Termal oksidasyon/yakma ve katalitik oksidasyon da koku emisyonlarını azaltmak için uygun bir teknik olabilir.

Termal oksidasyon/yakma veya katalitik oksidasyon uygulanan durumlarda MET, VOC emisyonlarını Tablo 5.3'te verilen seviyelere indirmektir (bkz. Bölüm 4.3.5.7, 4.3.5.8, 4.3.5.18).

Termal oksidasyon/yakma veya katalitik oksidasyon	Ortalama kütle akışı kg C/saat		Ortalama konsantrasyon mg C/m ³
Toplam organik C	<0,05	veya	<5
Ortalama alma süresi, emisyon profili ile ilgilidir (bkz. Bölüm 5.2.1.1.4); seviyeler kuru gaz ve Nm ³ ile ilgilidir.			

Tablo 5.3: Termal oksidasyon/yakma veya katalitik oksidasyona yönelik olarak toplam organik C için MET ile ilişkili emisyon seviyeleri



Şekil 5.1: VOC geri kazanım/azaltma tekniklerinin seçimi için MET

	Seçim kriterleri
a	Egzoz gazı çok toksik, kanserojen veya cmr 1. veya 2. kategoriden bir madde içeriyorsa veya
b	normal işletimde ototermal işletim mümkünse veya
c	tesiste birincil enerji tüketiminin genel olarak azaltılması mümkünse (örneğin ikincil ısı seçeneği)

Tablo 5.4: Katalitik ve termal oksidasyon/yakma için seçim kriterleri

5.2.3.2 NO_x'in geri kazanılması/azaltılması

5.2.3.2.1 Termal oksidasyon/yakma veya katalitik oksidasyondan çıkan NO_x

Termal oksidasyon/yakma veya katalitik oksidasyon için MET, Tablo 5.5'te verilen NO_x emisyon seviyelerine ulaşmak ve bu amaçla gerektiğinde bir DeNO_x sistemi (örneğin SCR veya SNCR) kullanmak veya iki aşamalı yakma uygulamaktır (bkz. Bölüm 4.3.5.7 ve 4.3.5.19).

5.2.3.2.2 Kimyasal proseslerden kaynaklanan NO_x

NO_x'in güçlü NO_x akışlarından (yaklaşık 1000 ppm ve daha yüksek) soğrulduğu durumlarda, sahada veya saha dışında yeniden kullanım için %55 HNO₃ elde edilebilir. Çoğu zaman, kimyasal proseslerden kaynaklanan NO_x içeren egzoz gazları VOC de içerir ve örneğin bir DeNO_x ünitesi ile donatılmış veya iki aşamalı bir yakma ünitesi olarak tasarlanmış bir termal oksitleyici/yakma fırınında arıtılabilir (sahada mevcutsa).

Kimyasal üretim proseslerinden çıkan egzoz gazları için MET, Tablo 5.5'te verilen NO_x emisyon seviyelerine ulaşmak ve bu amaçla gerektiğinde H₂O ve/veya H₂O₂ gibi gaz yıkayıcı ortamları ile yıkama yapmak veya gaz yıkayıcı kademeleri gibi arıtma tekniklerini uygulamaktır (bkz. Bölüm 4.3.5.1).

Kaynak	Ortalama a kütle akışı kg/saat *	veya	Ortalama konsantrasyo n mg/m ³ *	Açıklama
Kimyasal üretim prosesleri (örneğin nitrasyon, kullanılan asitlerin geri kazanılması)	0,03 – 1,7		7 – 220 **	Aralığın alt sınırı, yıkama sisteminin düşük girdi miktarı ve H ₂ O ile yapılan yıkamayla ilgilidir. Yüksek girdi seviyelerinde, yıkama ortamı olarak H ₂ O ₂ kullanılsa bile aralığın alt sınırına ulaşamaz.
Termal oksidasyon/yakma, katalitik oksidasyon	0,1 – 0,3		13 – 50 ***	
Termal oksidasyon/yakma, katalitik oksidasyon, azotlu organik bileşiklerin girişi			25 – 150 ****	SCR ile alt aralık, SNCR ile üst aralık
* NO _x , NO ₂ olarak ifade edilir, ortalama süre emisyon profili ile ilgilidir (bkz. Bölüm 5.2.1.1.4)				
** Seviyeler kuru gaz ve Nm ³ ile ilgilidir.				
*** Seviyeler kuru gaz ve Nm ³ ile ilgilidir.				

Tablo 5.5: MET ile ilişkili NO_x emisyon seviyeleri

5.2.3.3 HCl, Cl₂ ve HBr/Br₂'nin geri kazanımı/azaltılması

HCl, H₂O veya NaOH gibi yıkama ortamları kullanılarak bir veya daha fazla yıkayıcı ile egzoz gazlarından uzaklaştırılır (bkz. Bölüm 4.3.5.3). Üretim miktarı gerekli ekipmanlar için yapılacak yatırım maliyetlerini karşılayacak kadar yüksekse, yüksek HCl konsantrasyonlarına sahip egzoz gazlarından HCl verimli bir şekilde geri kazanılabilir. Bu, üretim hatlarının daha büyük miktarda bir ürüne veya bir dizi benzer ürüne tahsis edildiği durumlarda beklenebilir. Örnek için bkz. Bölüm 4.3.5.2 HCl geri kazanımından önce VOC uzaklaştırma işleminin yapılmadığı durumlarda, geri kazanılan HCl'de organik kirleticilerin (AOX) olabileceği dikkate alınmalıdır. Benzer şekilde Cl₂, egzoz gazında mevcutsa ek önlemler gerektirir. HBr ve Br₂, benzer koşullar altında egzoz gazlarından geri kazanılır/uzaklaştırılır (bkz. Bölüm 4.3.5.4).

MET, 0,2 – 7,5 mg/m³ veya 0,001 – 0,08 kg/saat HCl emisyon seviyelerine ulaşmak ve bu amaçla gerektiğinde, H₂O veya NaOH gibi yıkama ortamı kullanılan bir veya daha fazla gaz yıkayıcıdan faydalanmaktır (bkz. Bölüm 4.3.5.3).

MET, 0,1 – 1 mg/m³ Cl₂ emisyon seviyelerine ulaşmak ve bu amaçla gerektiğinde, aşırı klorun soğurulması (bkz. Bölüm 4.3.5.5) ve/veya NaHSO₃ gibi bir yıkama ortamı ile yıkama gibi teknikleri uygulamaktır (bkz. Bölüm 4.3.5.2).

MET, <1 mg/m³ HBr emisyon seviyelerine ulaşmak ve bu amaçla gerektiğinde, H₂O veya NaOH gibi yıkama ortamları ile yıkama uygulamaktır (bkz. Bölüm 1.1.1, 4.3.5.4).

5.2.3.4 NH₃ emisyon seviyeleri**5.2.3.4.1 Egzoz gazlarından NH₃'ün uzaklaştırılması**

MET, 0,1 – 10 mg/m³ veya 0,001 – 0,1 kg/saat NH₃ emisyon seviyelerine ulaşmak ve bu amaçla gerektiğinde, H₂O veya asit gibi yıkama ortamları ile yıkama uygulamaktır (bkz. Bölüm 4.3.5.20).

5.2.3.4.2 DeNO_x'tan NH₃ geçişi

MET, SCR veya SNCR'den <2 mg/m³ veya <0,02 kg/saat NH₃ geçme seviyeleri elde etmektir (bkz. Bölüm 4.3.5.7).

5.2.3.5 Egzoz gazlarından SO_x'in uzaklaştırılması

MET, 1 – 15 mg/m³ veya 0,001 – 0,1 kg/saat SO_x emisyon seviyelerine ulaşmak ve bu amaçla gerektiğinde, H₂O veya NaOH gibi bir yıkama ortamı ile yıkama uygulamaktır (bkz. Bölüm 4.3.5.21).

5.2.3.6 Egzoz gazlarından partiküllerin uzaklaştırılması

Çeşitli egzoz gazlarındaki partiküller giderilir. Geri kazanım/azaltma sistemlerinin seçimi, büyük ölçüde partikül özelliklerine bağlıdır.

MET, 0,05 – 5 mg/m³ veya 0,001 – 0,1 kg/saat partikül emisyonu seviyelerine ulaşmak ve bu amaçla gerektiğinde, torba filtreler, kumaş filtreler, siklonlar, yıkama veya ıslak elektrostatik çökeltme (WESP) gibi teknikleri uygulamaktır (bkz. Bölüm 4.3.5.22).

5.2.3.7 Egzoz gazlarından serbest siyanürlerin uzaklaştırılması

Toksisiteleri nedeniyle siyanürler, zengin ve zayıf egzoz gazlarından yıkama yoluyla uzaklaştırılır.

MET, egzoz gazlarından serbest siyanürleri uzaklaştırmak ve HCN olarak 1 mg/m³ veya 3 g/saat atık gaz emisyon seviyesi elde etmektir (bkz. Bölüm 4.3.6.2).

5.2.4 Atık su akışlarının yönetimi ve arıtılması

5.2.4.1 Ayrılması, ön arıtımı veya bertaraf edilmesi gereken tipik atık su akışları

Bazı atık su akışı türleri, karakteristik özelliklerinden dolayı ayırma ve seçici ön arıtma veya bertaraf için tipik adaylardır.

5.2.4.1.1 Halojenasyon ve sülfoklorinasyondan elde edilen ana sızılar

MET, halojenasyon ve sülfoklorinasyondan elde edilen ana sızılar ayırmak ve ön arıtmaya tabi tutmak veya bertaraf etmektir (bkz. Bölüm 4.3.2.5, 4.3.2.10).

5.2.4.1.2 Biyolojik olarak aktif maddeler içeren atık su akışları

Örnekler arasında biyositlerin/bitki sağlığı ürünlerinin üretiminden kaynaklanan atık su akışları veya tipik olarak (nitro-) fenoller içeren aromaların nitrasyonundan sonra ürün yıkamasından kaynaklanan yıkama suları yer alır.

MET, daha sonraki bir atık su arıtımı veya deşarj yapılan alıcı ortam için risk teşkil edebilecek seviyelerde biyolojik olarak aktif maddeler içeren atık su akışlarını ön arıtmaya tabi tutmaktır (bkz. Bölüm 4.3.2.6, 4.3.7.5, 4.3.7.9, 4.3.8.13 ve 4.3.8.18).

5.2.4.1.3 Sülfonasyonlardan veya nitrasyonlardan kaynaklanan kullanılmış asitler

Sülfonasyonlardan veya nitrasyonlardan kaynaklanan kullanılmış asitler genellikle geri kazanılabilir. Geri kazanımın mümkün olmadığı durumlarda (örneğin yüksek tuz içeriği nedeniyle, ayrıca bkz. Bölüm 5.1.2.5.1'deki MET), 5.2.4.2'de verilen MET'ye göre ön arıtma gerekli olabilir. Bir örnek, faz ayırımından sonra nitrasyonlardan kaynaklanan ana sıvıların özütlenmesidir (bkz. Bölüm 4.3.2.6).

MET, örneğin sülfonasyon veya nitrasyonlardan kaynaklanan kullanılmış asitleri sahada veya saha dışında geri kazanım için ayırmak ve toplamak veya 5.2.4.2'de verilen MET'yi uygulamaktır (bkz. Bölüm 4.3.2.6, 4.3.2.8).

5.2.4.2 İlgili refrakter organik yüke sahip atık su akışlarının arıtımı

Bir atık su akışının refrakter organik yükü fazla değişmeden biyolojik AAT'den geçer ve biyolojik arıtmadan önce ön arıtma gerektirir (bkz. Bölüm 4.3.7.10). Ön arıtma teknikleri, oksidatif teknikleri (örneğin bkz. Bölüm 4.3.7.2) ve tahribatsız teknikleri (örneğin bkz. Bölüm 4.3.7.1) ve alternatif olarak bertaraf etme seçeneğini (yakma) içerir. Ön arıtma için iki ana strateji mevcuttur: Refrakter yüklerin ortadan kaldırılması veya bu yüklerin biyolojik bozunabilirliğinin artırılması (Bölüm 4.3.7.6 ve 4.3.7.12 ile karşılaştırın). Ancak, ön arıtma teknikleri yatırımına alternatif olarak, atık su akışının refrakter yükünü önlemek veya en aza indirmek için prosesin modernizasyonu her zaman bir seçenek olarak değerlendirilmelidir. Bunun için ana kriter biyolojik olarak yok edilebilirliktir. Gerçek üretim yelpazesi, atık su akışlarının çoğunda (örneğin, boyaların, optik parlaticıların, aromatik ara ürünlerin imalatı) düşük derecede biyolojik olarak yok edilebilir organik yüklere neden oluyorsa, öncelikleri belirlemek için seçim kriteri olarak refrakter yük kullanılır. Biyolojik yok edilebilirlik ve dolayısıyla refrakter organik yük, doğal biyolojik yok edilebilirlik değerlendirilmesi ile ilgilidir (örneğin Zahn-Wellens testi ile) (bkz. Bölüm 4.3.1.3). Doğal biyolojik yok edilebilirlik testinden elde edilen %80 yerine, tarama amacıyla, 0,6'lık bir BOİ₅/KOİ oranı kullanılabilir. Farklı birim proseslerinden kaynaklanan atık su akışlarının örnekleri için Bölüm 4.3.2'ye bakınız. Refrakter yükler için ön arıtma stratejilerinin geliştirilmesi, deneysel üretim çalışmaları ve nadir kesikli üretim durumlarında uygulanabilir değildir.

5.2.4.2.1 İlgili refrakter organik yük

Ön arıtma amacıyla MET, organik yükü aşağıdaki gibi sınıflandırmaktır:

Atık su akışındaki biyolojik olarak yok edilebilirlik % 80-90'dan daha yüksek ise refrakter organik yük önemli değildir (bkz. Bölüm 4.3.7.6, 4.3.7.7, 4.3.7.8). Biyolojik olarak yok edilebilirliğin daha düşük olduğu durumlarda refrakter organik yük, gün veya parti başına yaklaşık 7,5 – 40 kg TOC aralığından daha düşükse önemli değildir (bkz. Bölüm 4.3.7.10, 4.3.7.12 ve 4.3.7.13).

5.2.4.2.2 Ayrıştırma ve ön arıtma

MET, ilgili refrakter organik yükleri içeren atık su akışlarını Bölüm 5.2.4.2.1'de verilen kriterlere ayırtmak ve ön arıtmaya tabi tutmaktır.

5.2.4.2.3 Genel KOİ giderimi

Bölüm 5.2.4.2.1'e göre ilgili bir refrakter organik yük taşıyan ayrılmış atık su akışları için MET, ön arıtma ve biyolojik arıtma kombinasyonu için >%95'lik toplam KOİ giderme oranları elde etmektir (bkz. Bölüm 4.3.8.9).

5.2.4.3 Atık su akışlarından çözücülerin uzaklaştırılması

Kullanılan miktarlar nedeniyle çözücüler genellikle bir prosesin çevresel etkisinin büyük bir kısmından sorumludur. Bu nedenle çözücülerin geri kazanılması ve yeniden kullanılması veya en azından ısıl değerinden faydalanılması önemlidir. Yeniden kullanım için atık su akışlarından çözücülerin geri kazanılması aşağıdaki durumlarda her zaman uygulanabilir:

$$\begin{array}{ccc} \text{Biyolojik arıtma maliyetleri} & & \text{Geri kazanım} \\ + \text{ yeni çözücüler için satın alma} & > & \text{maliyetleri} \\ \text{maliyetleri} & & + \text{ saflaştırma} \end{array}$$

Enerji denkliği (bir tarafta biyolojik AAT'nin karşılaştırılması ve diğer tarafta sıyırma/damıtma/termal oksidasyon) genel olarak doğal yakıtın ikame edilebileceğini gösteriyorsa, ısıl değeri kullanmak için atık su akışlarından çözücülerin geri kazanılması, her zaman çevresel olarak avantajlıdır. Sonuç olarak birçok çözücü için atık su akışlarında 1 g/l hedeflenir. Hedef, ucuz çözücüler (örneğin metanol ve etanol için 10 – 15 g/l) ve saflaştırılması için daha fazla çaba gerektiren çözücüler için daha yüksektir (yönlendirme için bkz. Bölüm 4.3.7.18). Hızla bozunabilen çözücüler ayrıca biyolojik bir AAT için gerekli bir C-kaynağıdır (örneğin Bölüm 4.3.8.8'e bakınız). Sıyırma/yakma gibi tekniklerin kombinasyonları, biyolojik AAT'de arıtmaya verimli ve uygulanabilir bir alternatif sunabilir ve aynı zamanda, ana egzoz gazı azaltma sistemi olarak termal oksidasyon/yakma lehine ekonomi/enerji dengesini değiştirebilir (bkz. Bölüm 4.3.5.9). Ekonomik veya enerjik dengenin yanı sıra, aktif karbon adsorpsiyonu gibi akış yönündeki ön arıtma tesislerini korumak için de çözücülerin atık su akışlarından uzaklaştırılması gerekli olabilir. Halojenli çözücüler için, Bölüm 5.2.4.4'teki MET'yi, biyolojik olarak yok edilebilirliği düşük çözücüler için Bölüm 5.2.4.2'deki MET'yi uygulayın.

MET, biyolojik arıtma ve taze çözücü satın alma maliyetlerinin geri kazanım ve saflaştırma maliyetlerinden daha yüksek olduğu durumlarda sıyırma, damıtma/rektifikasyon, özütleme gibi teknikler veya bunların kombinasyonlarının uygulanmasıyla saha içi veya saha dışında yeniden kullanım amacıyla atık su akışlarındaki çözücülerini geri kazanmaktır (bkz. Bölüm 4.3.7.18).

MET, enerji dengesi genel doğal yakıtın ikame edilebileceğini gösteriyorsa, ısıl değerlerinden yararlanmak için atık su akışlarındaki çözücülerini geri kazanmaktır (bkz. Bölüm 4.3.5.7).

5.2.4.4 Atık su akışlarındaki halojenli bileşiklerin uzaklaştırılması

5.2.4.4.1 Giderilebilir klorlu hidrokarbonların uzaklaştırılması

Giderilebilir klorlu hidrokarbonlar (CHC'ler) ekotoksikolojik potansiyel gösterir ve teknik olarak mümkün olduğunda çözücüler olarak ikame edilir. CHC'lerin halen kullanımda olduğu durumlarda, bu bileşiklerin atık su akışlarından uzaklaştırılması için tüm çabalar sarf edilmektedir.

MET, örneğin sıyırma, arıtma veya özütleme yoluyla atık su akışlarından giderilebilir CHC'leri uzaklaştırmak ve ön arıtmadan çıkışta <1 mg/l toplam konsantrasyonlara ulaşmak veya saha içindeki biyolojik AAT girişinde veya kentsel kanalizasyon sisteminin girişinde <0,1 mg/l toplam konsantrasyonlara ulaşmaktır (bkz. Bölüm 4.3.7.18, 4.3.7.19, 4.3.7.20).

5.2.4.4.2 AOX içeren atık su akışlarının arıtımı

Bazı Üye Devletlerde AOX, sulu çözeltilerdeki halojenli organik bileşiklerin değerlendirilmesi için uzun zamandır kullanılan bir tarama parametresidir. Diğer Üye Devletlerde, bir parametre olarak AOX henüz oluşturulmaktadır ve birçok durumda adım adım uygulama gerekli olacaktır. AOX emisyon seviyesini aktif olarak etkileyen ana faktör, AOX ile ilgili proseslerden kaynaklanan atık su akışlarının ayrılması ve seçici ön arıtımıdır. Örnekler ve uygulanan teknikler için bkz. Bölüm 4.3.7.15, 4.3.7.16, 4.3.7.17, 4.3.7.23.

MET, önemli AOX yükleri içeren atık su akışlarını ön arıtmaya tabi tutmak ve saha içindeki biyolojik AAT girişinde veya belediye kanalizasyon sisteminin girişinde Tablo 5.6'da verilen AOX seviyelerini sağlamaktır (bkz. Bölüm 4.3.7.14).

Parametre	Yıllık ortalama seviyeler	Birim	Açıklama
AOX	0,5 – 8,5	mg/l	Üst aralık, halojenli bileşiklerin çeşitli proseslerde işlendiği ve ilgili atık su akışlarının ön arıtmaya tabi tutulduğu ve/veya AOX'in biyolojik olarak yok edilebilir olduğu durumlarla ilgilidir.

Tablo 5.6: Saha içindeki biyolojik AAT girişi veya kentsel kanalizasyon sistemi girişindeki MET ile ilişkili AOX seviyeleri

5.2.4.5 Ağır metal içeren atık su akışlarının ön arıtımı

AOX emisyon seviyesini aktif olarak etkileyen ana faktör, ağır metallerin kasıtlı olarak kullanıldığı proseslerden kaynaklanan atık su akışlarının ayrılması ve seçici ön arıtımıdır. Örnekler ve uygulanan teknikler için bkz. Bölüm 4.2.25, 4.3.2.4, 4.3.7.3, 4.3.7.21. Ön arıtma ve biyolojik atık su arıtma kombinasyonu ile karşılaştırıldığında eş değer uzaklaştırma seviyeleri gösterilebilirse, biyolojik arıtmanın saha içinde yapılması ve arıtma çamurunun yakılması şartıyla sadece biyolojik atık su arıtma prosesi kullanılarak toplam çıkış suyundaki ağır metaller giderilebilir.

MET, kasıtlı olarak kullanıldıkları proseslerden kaynaklanan ve önemli seviyelerde ağır metaller veya ağır metal bileşikleri içeren atık su akışlarını ön arıtmaya tabi tutmak ve saha içindeki biyolojik AAT girişinde veya kentsel kanalizasyon sisteminin girişinde Tablo 5.7'de verilen ağır metal konsantrasyonlarını sağlamaktır (bkz. Bölüm 4.3.7.22).

Parametre	Yıllık ortalama seviyeler	Birim	Açıklama
Cu	0,03 – 0,4	mg/l	Üst aralıklar, çeşitli proseslerde ağır metallerin veya ağır metal bileşiklerinin kasıtlı kullanımından ve bu kullanım nedeniyle atık su akışlarının ön arıtmaya tabi tutulmasından kaynaklanmaktadır.
Cr	0,04 – 0,3		
Ni	0,03 – 0,3		
Zn	0,1 – 0,5		

Tablo 5.7: Saha içindeki biyolojik AAT girişindeki veya kentsel kanalizasyon sistemi girişindeki MET ile ilişkili ağır metal seviyeleri

5.2.4.6 Serbest siyanürlerin yok edilmesi

Toksisiteleri nedeniyle siyanürler, zengin ve zayıf atık su akışlarından, örneğin pH ayarlaması ve H_2O_2 ile oksidatif yıkım yoluyla uzaklaştırılır (diğer teknikler için bkz. Bölüm 4.3.6.2 Uygulanabilirlik). Biyolojik AAT'de siyanürlerin güvenli bir şekilde bozunmasını sağlamak da durumlar özelinde mümkün olabilir (diğer teknikler için bkz. Bölüm 4.3.6.2 Uygulanabilirlik). Ön arıtma için $NaOCl$ kullanımı, AOX oluşum potansiyeli nedeniyle MET olarak kabul edilmez. Siyanür yüklü farklı akışların yeniden koşullandırılması, yeniden kullanıma ve ham maddelerin ikamesine olanak sağlayabilir. Atık su akışlarında yüksek $KOİ$ yükleri ile birlikte oluşan siyanürler, alkali koşullar altında O_2 ile ıslak oksidasyon gibi tekniklerle oksidatif ön arıtmaya tabi tutulabilir. Bu gibi durumlarda, arıtılmış atık su akışında < 1 mg/l siyanür seviyelerine ulaşılabilir (bkz. Bölüm 4.3.7.4).

MET, teknik olarak mümkün olan durumlarda ham maddeleri ikame etmek için serbest siyanür içeren atık su akışlarını yeniden koşullandırmaktır (bkz. Bölüm 4.3.6.2).

MET:

- a) önemli miktarda siyanür içeren atık su akışlarını ön arıtmaya tabi tutmak ve arıtılmış atık su akışında 1 mg/l veya daha düşük bir siyanür seviyesi elde etmek (bkz. Bölüm 4.3.6.2) veya
- b) biyolojik bir AAT'de güvenli bozunma yapılmasını sağlamaktır (bkz. Bölüm 4.3.6.2 Uygulanabilirlik).

5.2.4.7 Biyolojik atık su arıtma

Bölüm 5.2.4.1, 5.2.4.2, 5.2.4.3, 5.2.4.4 and 5.2.4.5'te (atık su akışlarının yönetimi ve arıtılması) verilen MET'nin uygulanmasından sonra MET, üretim proseslerinden, durulama ve temizlemeden suyundan kaynaklanan atık su akışları gibi ilgili organik yük içeren çıkış sularını biyolojik bir AAT'de arıtmaktır (bkz. Bölüm 4.3.8.6 ve 4.3.8.10).

5.2.4.7.1 Sahada ve ortak arıtma

Biyolojik atık su arıtımı sahada veya diğer endüstriyel atık sularla veya kentsel atık sular ile birlikte ortak arıtma şeklinde gerçekleştirilir. Ortak arıtmanın avantajları ve dezavantajları olabilir (bkz. Bölüm 4.3.8.4) ve bir OFC sahasından çıkan karmaşık bir çıkış suyunun biyolojik arıtımı, üretim ile AAT arasında yüksek düzeyde bir iletişim gerektirir. Önemli bir husus, biyolojik arıtmanın, girdi özelliklerindeki değişikliklerden (örneğin yük veya toksisite) korunmasıdır (bkz. Bölüm 4.3.7.5, 4.3.8.4, 4.3.8.6, 4.3.8.7). İstikrarlı işletimin sağlanmadığı durumlarda, güçlendirme yapılarak daha güvenilir bir düzeneğe geçiş yapılması gerekir (bkz. Bölüm 4.3.8.3, 4.3.8.8). Bu güçlendirme, kentsel atık sularla ortak arıtmadan saha içinde arıtmaya geçişi içerebilir.

MET, ortak bir atık su arıtma sisteminde elde edilen giderme oranlarının genel olarak saha içi arıtma kadar iyi olmasını sağlamaktır. Bu, düzenli bozunabilirlik/biyolojik olarak yok edilebilirlik testleri ile gerçekleştirilir (bkz. Bölüm 4.3.8.5)

5.2.4.7.2 Giderme oranları ve emisyon seviyeleri

Biyolojik atık su arıtımı için genellikle yıllık ortalama olarak %93 – 97'lik KOİ giderme oranları sağlanabilir. KOİ giderme oranının bağımsız bir parametre değil, üretim yelpazesinden (örneğin, bir sahadaki atık su akışlarının çoğunda refrakter yükler oluşturan boyaların/pigmentlerin, optik parlaticıların, aromatik ara maddelerin üretimi), çözücü giderme derecesinden (bkz. Bölüm 4.3.7.18) ve refrakter organik yüklerin ne kadar ön arıtmaya tabi tutulduğundan etkilenen bir parametre olduğunun anlaşılması önemlidir (bkz. Bölüm 4.3.8.7 ve 4.3.8.10). İlgili duruma bağlı olarak, örneğin arıtma kapasitesi veya tampon hacmini ayarlamak veya bir nitrifikasyon/denitrifikasyon veya bir kimyasal/mekanik aşamayı uygulamak için biyolojik AAT'de güçlendirme yapılması gerekir (örneğin bkz. Bölüm 4.3.8.8). Bazı Üye Devletlerde AOX, sulu bir çözeltideki halojenli organik bileşiklerin değerlendirilmesi için uzun zamandır kullanılan bir tarama parametresidir. Diğer Üye Devletlerde, bir parametre olarak AOX henüz oluşturulmaktadır ve birçok durumda adım adım uygulama gerekli olacaktır. Ağır metal emisyon seviyesini aktif olarak etkileyen ana faktör, atık su akışlarının ayrılması ve seçici ön arıtmadır (bkz. Bölüm 4.3.7.22).

MET, toplam çıkış suyunun biyolojik bozunma potansiyelinden tam olarak yararlanmak ve %99'un üzerinde BOİ giderme oranları ve 1 - 18 mg/l yıllık ortalama BOİ emisyon seviyeleri sağlamaktır. Seviyeler, seyreltme (örneğin soğutma suyu ile karıştırılarak) olmaksızın yapılan biyolojik arıtmadan sonra elde edilen çıkış suyu ile ilgilidir (bkz. Bölüm 4.3.8.11).

MET, Tablo 5.8'de verilen emisyon seviyelerine ulaşmaktır

Yıllık ortalamalar*		Açıklama
Parametre	Seviye	
KOİ	12 – 250	mg/l
Toplam P	0,2 – 1,5	
İnorganik N	2 – 20	
AOX	0,1 – 1,7	
Cu	0,007 – 0,1	
Cr	0,004 – 0,05	
Ni	0,01 – 0,05	
Zn	– 0,1	
Askıda katı maddeler	10 – 20	
LID _F	1 – 2	
LID _D	2 – 4	Seyreltme faktörü
LID _A	1 – 8	
LID _L	3 – 16	
LID _{EU}	1,5	
* Seviyeler, seyreltme (örneğin soğutma suyu ile karıştırılarak) olmaksızın yapılan biyolojik arıtmadan sonra elde edilen çıkış suyu ile ilgilidir.		

Tablo 5.8: Biyolojik AAT'den kaynaklanan emisyonlara ilişkin MET

5.2.4.8 Toplam çıkış suyunun izlenmesi

Biyolojik AAT'nin performansı da dahil olmak üzere toplam çıkış suyunun düzenli olarak izlenmesi, çok amaçlı bir tesisin operatörünün ürün değişikliklerinden, ayrı üretim operasyonlarından ve hatta ayrı üretim partilerinden kaynaklanan sorunları belirlemesine ve bu sorunları çözmeye yönelik önlemlerin hangi sonuçlara yol açtığını göstermesine olanak tanır (örnek için bkz. Bölüm 4.3.8.8). Refrakter yüklerin, AOX ve ağır metallerin izlenmesi, ön arıtma stratejilerinin başarılı olup olmadığını gösterir (örnek için bkz. Bölüm 4.3.7.14 ve 4.3.7.22). İzleme sıklıkları, üretimin işletim modunu ve ürün değişikliklerinin sıklığını ve ayrıca biyolojik AAT'de tampon hacmi ve kalma süresinin oranını yansıtmalıdır. İzleme sıklıklarına ilişkin bir örnek için Bölüm 4.3.8.21'deki Tablo 4.86'ya bakın.

MET, biyolojik AAT'ye giren ve oradan çıkan toplam çıkış suyunu, asgari olarak Tablo 5.1'de verilen parametrelerin ölçülmesi yoluyla düzenli olarak izlemektir (bkz. Bölüm 4.3.8.21).

5.2.4.8.1 Biyolojik izleme

Ekotoksikolojik potansiyele sahip maddelerin kasıtlı veya kasıtsız olarak taşındığı, kullanıldığı veya üretildiği durumlarda (örneğin aktif farmasötik bileşenlerin, biyositlerin, bitki sağlığı ürünlerinin üretimi), biyolojik izleme, ayrı ayrı maddeler için belirsiz ve muhtemelen geniş bir aralığı izlemek yerine toplam çıkış suyundaki artık akut toksisiteyi belirlemeye yönelik bir araçtır. Biyolojik izleme aynı zamanda, bir üretim sahasında, muhtemelen diğer izleme verilerindeki dalgalanmalar kadar görünür olmayan doğal sorunları belirleme imkanı da sunar. Biyolojik izleme sıklıkları, üretimin işletim modunu ve ürün değişikliklerinin sıklığını yansıtmalıdır. Biyolojik izlemede artık toksisitenin bir sorun olduğu anlaşıldığında, önlemler geliştirmek ve uygulamak için bu toksisitenin nedenleri belirlenmelidir.

MET, eko-toksikolojik potansiyele sahip maddelerin kasten veya kasıtsız olarak taşındığı, kullanıldığı veya üretildiği biyolojik AAT'den çıkan toplam çıkış suyunu düzenli olarak biyolojik izlemeye tabi tutmaktır (örnekler için bkz. Bölüm 4.3.8.18 and 4.3.8.19).

5.2.4.8.2 Hat içi toksisite izleme

Artık toksisitenin bir sorun olarak tanımlandığı durumlarda (örneğin biyolojik AAT'nin performansındaki dalgalanmaların kritik üretim çalışmalarıyla ilgili olabileceği durumlarda) hat içi TOC ölçümü ile birlikte hat içi toksisite izlemesi, kritik durumların erkenden belirlenmesini ve operatörün müdahale etmesini sağlayan bir araçtır.

MET, artık akut toksisitenin bir sorun olarak tanımlanması durumunda hat içi TOC ölçümüyle birlikte hat içi toksisite izlemesi yapmaktır (örnekler için bkz. Bölüm 4.3.8.7 ve 4.3.8.20).

5.3 Çevre yönetimi

Birtakım çevre yönetimi teknikleri MET olarak belirlenmiştir. ÇYS'nin kapsamı (örneğin detay düzeyi) ve niteliği (örneğin standart veya standart dışı), genel olarak tesisin niteliği, ölçeği ve karmaşıklığının yanı sıra neden olabileceği muhtemel çevresel etkiler ile ilişkilendirilebilir.

MET, mevcut koşullara uygun olarak aşağıda verilen özellikleri kapsayan bir Çevre Yönetim Sisteminin (ÇYS) uygulanması ve buna bağlı kalınmasıdır (bkz. Bölüm 4):

- üst yönetim tarafından uygulanmak üzere tesis için bir çevre politikasının tanımlanması (üst yönetimin taahhüdü, ÇYS'nin diğer özelliklerinin de başarılı uygulaması için ön koşul olarak görülmektedir)
- gerekli prosedürlerin planlanması ve belirlenmesi
- prosedürlerin, aşağıdakilere özellikle dikkat edilerek uygulanması:
 - yapı ve sorumluluk
 - eğitim, farkındalık ve yetkinlik
 - iletişim
 - çalışan katılımı
 - belgeleme
 - etkili proses kontrolü
 - bakım programı
 - acil durumlara hazırlık ve müdahale
 - çevre mevzuatına uygunluğun korunması
- özellikle aşağıdakilere dikkat ederek performansın kontrol edilmesi ve düzeltici eylemlerin gerçekleştirilmesi:
 - izleme ve ölçüm (*ayrıca bkz. Emisyonların İzlenmesine Dair Referans Belgesi*)
 - düzeltici ve önleyici eylemler
 - kayıtların tutulması
 - çevre yönetim sisteminin planlanan düzenlemelere uygun olup olmadığını belirlemek ve doğru şekilde uygulandığından ve sürdürüldüğünden emin olmak için, bağımsız (uygulanabilir olduğunda) iç denetim gerçekleştirilmesi
- üst yönetim tarafından inceleme.

Yukarıdakileri adım adım tamamlayıcı olabilecek üç ek özellik, destekleyici tedbirler olarak değerlendirilir. Ancak bunların eksikliği, genel olarak MET ile tutarsız değildir. Bu üç ek adım şunlardır:

- akredite bir belgelendirme kurumu veya dışarıdan bir ÇYS doğrulayıcısı tarafından incelenmiş ve doğrulanmış bir yönetim sistemi ve denetim prosedürüne sahip olmak
- tesisin tüm önemli çevresel özelliklerinin tanımlandığı ve çevresel amaç ve hedefler ile ve uygun olduğunda sektördeki referanslarla yıllık bazda karşılaştırma yapılmasını mümkün kılan bir çevre raporunu düzenli olarak hazırlamak ve yayımlamak (ve mümkünse dışarıdan doğrulanmasını sağlamak)
- EMAS ya da EN ISO 14001:1996 gibi uluslararası düzeyde kabul edilen gönüllülük esasına dayalı bir sistemi uygulamak ve buna bağlı kalmak. Bu gönüllü adım, ÇYS'nin itibarını artırabilir. Özellikle yukarıdaki özelliklerin tamamının yer aldığı EMAS, daha yüksek itibar sağlar. Ancak, prensipte standart dışı sistemler de, doğru şekilde tasarlandıkları ve uygulamaya koyuldukları sürece eşit derecede etkili olabilirler.

6 YENİ GELİŞTİRİLEN TEKNİKLER

6.1 Karıştırmanın iyileştirilmesi

Açıklama

Çoğu OFC, harmanlama, reaksiyon ve ayırma (örneğin kristalleştirme, sıvı-sıvı özütlemesi) için kullanılan karıştırmalı kaplarda üretilir. Proses gereksinimlerine bağlı olarak her biri avantaj ve dezavantajlara sahip olan çok çeşitli kap ve karıştırıcı tasarımları mevcuttur. Tam ölçekli bir karıştırmalı tanktaki karıştırma koşullarının, bir laboratuvar veya pilot kaptakinden önemli ölçüde farklı olması muhtemeldir ve bu, proses performansı üzerinde önemli bir etkiye sahip olabilir. Bir tesiste uygun olmayan karıştırma koşullarının kullanılması aşağıdakilere neden olabilir:

- beklenenden daha düşük verim (daha fazla ham madde kullanımına ve daha fazla israfa yol açar)
- fazla reaksiyon maddesi kullanma ihtiyacı
- çözücülerin aşırı kullanımı (bir kaptaki karıştırmayı telafi etmek için)
- aşırı enerji kullanımı (aşırı karıştırma, verimsiz çalkalayıcı tasarımı veya aşırı parti süreleri nedeniyle)
- katıların prosese zayıf katılımı ve böylelikle katı reaksiyon maddelerinin israfı veya aşırı uzun parti süreleri
- gazlı halindeki reaksiyon maddelerinin zayıf transferi ve böylelikle aşırı gaz kullanımı
- ürün değişkenliği nedeniyle reddedilen partiler.

Elde edilen çevresel faydalar

Bunlar uygulamadan uygulamaya geçicektir, ancak karıştırmanın iyileştirilmesine ilişkin tipik örnekler şunları sağlamıştır:

- Klor tüketiminde %50 azalma
- Ham madde kullanımında %50 azalma; atık miktarında %75 azalma (pigment üretimi)
- Atık akışındaki organik safsızlıklarda %50 azalma (atık arıtma)
- Yüzey aktif madde kullanımında %90 azalma (toz çekme prosesi)
- Parti süresinde ve dolayısıyla enerji kullanımında %65 azalma (jel üretimi)
- yeni bir karıştırıcının abartılı bir şekilde tasarımından kaçınılması ve böylelikle güç çekişinde %30 azalma (boya fabrikası)

İşletim verileri

Uygun karıştırmanın kullanılmasını sağlamak, tesisin işlerliğini iyileştirecek ve parti kayıplarının önlenmesine yardımcı olacaktır.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

Uygulanabilirlik

Çoğu OFC prosesinde potansiyel olarak uygulanabilir. Yeni bir tesis tasarlanırken fırsatlar en fazladır, ancak güçlendirmeler de mevcut tesisler ve prosesler için uygun maliyetli olabilir. Çok amaçlı, çok ürünli tesisler için daha az fırsat vardır, ancak ölçeği büyütürken karıştırmanın değerlendirilmesi, en uygun kabın seçilmesine veya ciddi proses sorunlarının muhtemel olduğu

ve bir güçlendirmenin son derece arzu edildiği durumların belirlenmesine yol açabilir.

Ekonomik boyut

Sorunların önlenmesi, daha sonraki tesis güçlendirmelerine, üretim kaybına veya boru sonu atık artımına kıyasla daha uygun maliyetli olacaktır.

Uygulamanın gerekçesi

Daha iyi ekonomik şartlar, üretimin artması, iyileştirilmiş ürün kalitesi.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[104, BHR Group, 2005]

6.2 Proses yoğunlaştırma

Açıklama

Çoğu OFC, harmanlama, reaksiyon ve ayırma (örneğin kristalleştirme, sıvı-sıvı özütlemesi) için kullanılan karıştırmalı kaplarda üretilir. Bu teknoloji, iyi bir şekilde anlaşılma ve oldukça esnek olma avantajına sahiptir. Ancak, Bölüm 6.1'de açıklandığı gibi, performans genellikle optimum düzeyin altındadır. Karıştırmalı kaplarda yapılan karıştırma optimize edildiğinde bile, performanslarına dair temel sınırlamalar (örneğin karıştırma hızı ve ısı transferi) ölçek büyütme durumunda performans kaybı anlamına gelebilir (bkz. Bölüm 6.1).

Kesikli reaktörden küçük ölçekli, sürekli, yoğunlaştırılmış reaktör teknolojilerine geçiş, çevresel performansta kademeli değişiklikler yapma potansiyeline sahiptir. Tek ve çok fazlı prosesler için aşağıdakiler de dahil olmak üzere çok çeşitli Proses Yoğunlaştırma teknolojileri mevcuttur:

- statik karıştırıcı reaktörler
- ejektörler
- kombine kimyasal reaktör-ısı eşanjörleri (HEX reaktörleri)
- dönen diskli reaktörler
- salınımlı akış reaktörleri
- 'higee' teknolojisi.

Proses yoğunlaştırma teknolojileri, mikro-reaktör teknolojilerini tamamlayıcı niteliktedir (Bölüm 4.1.4.6) ve daha yüksek üretim hızlarının (10-10000 ton/yıl) gerekli olduğu ve mikro-reaktörlerin sayısını artırma mantığının geçerli olmadığı durumlarda uygulanabilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Bunlar uygulamadan uygulamaya değişiklik gösterecektir, ancak proses yoğunlaştırma uygulamasından elde edilen tipik çevresel fayda örnekleri şunlardır:

- Bir hidrosililasyon prosesinde safsızlık seviyelerinde %99 azalma ve böylelikle daha değerli bir ürün elde edilmesi, reaksiyon maddesi kullanımının yaklaşık %20 oranında azalması ve ek bir çözücü gereksiniminin ortadan kalkması
- Enerji kullanımında >%70 azalma (incelenen bir dizi proses için tipik olan bu rakam, karıştırma için harcanan sürede önemli azalma ve ısıyı entegre etme imkanı sayesinde elde edilir)
- Potansiyel olarak tehlikeli prosesler için reaktör hacminde >%99 azalma ve böylelikle doğası gereği güvenli işlemler yapılması.

Proses yoğunlaştırmanın yeşil kimya (Bölüm 4.1.1), çözücü seçimi (Bölüm 4.1.3) ve alternatif sentez ve reaksiyon koşulları (Bölüm 4.1.4) ile birlikte kullanımıyla maksimum çevresel fayda elde edilebilir.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

Yoğunlaştırılmış, sürekli bir proses için biraz ek geliştirme süresi gerekebilir ve çalıştırma ve durdurma prosedürlerine özen gösterilmesi gerekir. Bu teknolojiler, sabit durum koşulları altında çalıştıktan sonra, minimum manuel müdahale gerekliliği ve partiden partiye değişkenlikten kaçınılarak güvenilir prosesler sağlayacaktır.

Uygulanabilirlik

Proses yoğunlaştırma, doğası gereği hızlı kimyasal prosesler (birkaç dakikadan daha kısa reaksiyon süreleri olan) için idealdir. Bu, geleneksel olarak tasarlanmış birçok proses için doğru olmayabilir, ancak proses yoğunlaştırma teknolojilerinden etkin bir şekilde faydalanılmasını sağlayan gelişmiş kimyasal koşullar sıklıkla kullanılabilir. Reaktan, katalizör veya ürün olarak katıların varlığı bazı proses yoğunlaştırma teknolojilerinde zorluklara neden olabilir (ancak bu, mikro-reaktörlerde olduğundan çok daha küçük bir sorundur). Yeni bir tesis tasarlanırken fırsatlar en fazladır, ancak güçlendirmeler de mevcut tesisler ve prosesler için uygun maliyetli olabilir.

Proses yoğunlaştırma, yeniden yapılandırılabilir "tak ve çalıştır" tesislerinin kullanımı yoluyla çok amaçlı, çok ürünli tesislere uygulanabilir.

Ekonomik boyut

Ekonomi uygulamaya bağlı olacaktır, ancak iyileştirilmiş ürün kalitesi (ve dolayısıyla değeri), artan ürün verimi, azaltılmış ham madde ve çözücü kullanımı sayesinde faydalar ortaya çıkabilir. Bir proses yoğunlaştırma tesisi için sermaye maliyeti tasarrufu, geleneksel bir tesise kıyasla tipik olarak %50 – 70 aralığındadır.

Uygulamanın gerekçesi

Daha iyi ekonomik şartlar, üretimin artması, iyileştirilmiş ürün kalitesi, iyileştirilmiş güvenlik.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[105, Stankiewicz, 2004]

6.3 Mikrodalga Destekli Organik Sentez

Açıklama

Mikrodalga Destekli Organik Sentez (MAOS), mikrodalga enerjisini, ısıtmak ve böylece kimyasal reaksiyonları yönlendirmek için kullanır. Mikrodalga ısıtması, malzemeleri bir "mikrodalga dielektrik ısıtma" etkisiyle verimli bir şekilde ısıtır. Bu olgu, belirli bir malzemenin (çözücü veya reaktif) mikrodalga enerjisini absorbe etme ve onu ısıya dönüştürme yeteneğine bağlıdır. Isıtma, mikrodalga enerjisinin moleküllerle doğrudan birleştirilmesiyle verimli iç ısıtma üretir. Mikrodalga fotonunun enerjisi kimyasal bağları kırmak için çok düşüktür ve bu nedenle mikrodalgalar kimyasal reaksiyonları tetikleyemez.

Mikrodalga ısıtma, çok çeşitli reaksiyonların hızlı ve kolay bir şekilde gerçekleştirilmesini sağlar. Bunlar arasında alilik alkilasyonlar, halka kapama metatezi, siklo eklemeler, C-H bağ aktivasyonu, çok sayıda yeniden düzenleme ve polimer destekli substratlar kullanılarak kombinatoryal kimyaya yönelik reaksiyonlar yer alır. Bu teknik, aşırı ısıtılmış çözücüler içeren reaksiyonları kontrol altında tutmak için kullanılabilir. Bu, ürünleri izole etmenin kolay olduğu çözücülerin kullanımına imkan verir.

Elde edilen çevresel faydalar

- Daha yüksek enerji verimliliği (reaksiyon hızlarının çarpıcı biçimde artması, daha yüksek verim ve daha az yan ürün ile ilgili)
- Geçiş metali katalizöründen ve dolayısıyla toksik atıklardan kaçınma
- Reaksiyon parametrelerinin mükemmel kontrolü.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

“Görünüşe göre, mikrodalgalar ile sızdırmaz kap teknolojisi (otoklavlar) ile hızlı dielektrik ısıtma kombinasyonu, gelecekte MAOS gerçekleştirmek için büyük olasılıkla tercih edilen yöntem olacaktır” [107, Kappe, 2004].

Çözücü seçimi, kaynama noktasına göre değil, örneğin iyonik sıvılar gibi yüksek derecede polar malzemelerin eklenmesiyle kolaylıkla ayarlanabilen reaksiyon ortamının dielektrik özelliklerine göre yapılır.

Uygulanabilirlik

Çeşitli reaksiyon türlerine uygulanabilir. Basit (programlamanın basitliği ve kullanım kolaylığı) ve etkili teknoloji.

Şu anda, bir seferde birkaç litre işlenebilir. Sürekli akışlı reaktörler günümüzde hem tek hem de çok modlu boşluklar için mevcuttur ve böylece kilogramlarca malzeme hazırlanabilir. Ancak şu anda, parti başına 1000 kg'ın üzerinde bir üretim ölçeği düzeyinde organik sentez için mikrodalga teknolojisinin kullanımına ilişkin belgelenmiş ve yayımlanmış örnekler bulunmamaktadır. Birkaç mikrodalga sistemi üreticisi, teknolojiyi laboratuvar ölçeğinden proses tesislerine aktarmak için çalışmalar yürütmektedir.

Ekonomik boyut

- Reaksiyon süresinin kısılması (saatler yerine dakikalar), daha yüksek verim ve daha az yan ürün
- Daha yüksek ekipman maliyetleri (geleneksel ısıtma ekipmanlarından çok daha yüksek).

Uygulamanın gerekçeleri

- ince kimyasalların gelişmiş sentezi.

Literatür referansları ve örnek tesisler

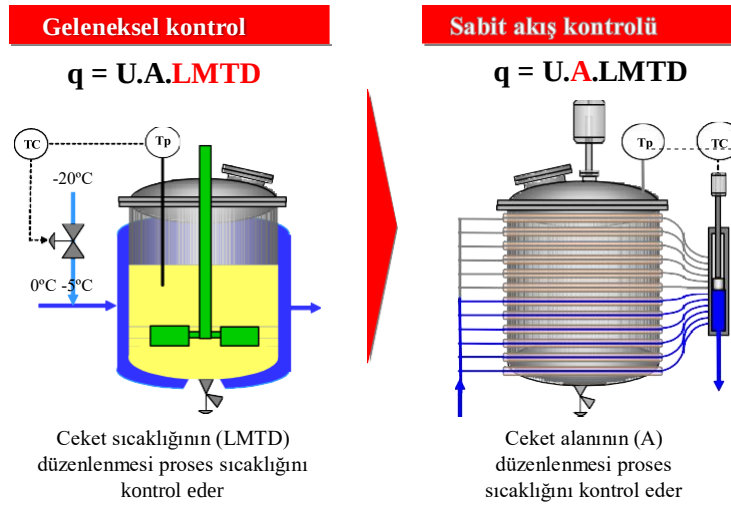
[107, Kappe, 2004], [93, Leadbeater, 2004]

6.4 Sabit akı reaktör sistemleri

Açıklama

'Sabit akış' kavramı, çoğu ısı transfer cihazına ve reaktör tasarımına (kesikli, yarı sürekli ve sürekli) uygulanabilir. Ancak, sabit akışın en gelişmiş uygulaması, modern bir ince kimyasal/farmasötik üretim tesisinde bulunan en yaygın proses ekipmanı türü olan sürekli karıştırılmalı tank reaktörü olmuştur.

Sabit akışlı karıştırılmalı tank reaktörleri, temelde farklı bir sıcaklık kontrolü mantığı kullanır. Geleneksel karıştırılmalı tank reaktörleri, ısıtma/soğutma ceketinin sıcaklığını düzenleyerek proses sıcaklıklarını kontrol ederken, sabit akışlı karıştırılmalı tank reaktörleri değişken ısı transfer alanlarına sahiptir (bkz. aşağıdaki Şekil 6.1). Şekilde, $q = U \cdot A \cdot \text{LMTD}$, ısı transfer denklemidir ve bu denklemde q = ısı esanjörü tarafından eklenen veya çıkarılan ısı (W), U = ısı transfer katsayısı ($\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$), A = ısı transfer alanı (m^2) ve LMTD = ceket ve proses arasındaki ortalama sıcaklık farkıdır (K).



Şekil 6.1: Geleneksel sıcaklık kontrolü ve sabit akış kontrolünün karşılaştırılması

Değişken alan yüzeyi, ceketin bağımsız olarak kontrol edilen birden fazla ısı transfer elemanına bölünmesiyle oluşturulur. (Tek tek ceket elemanlarına giden besleme ve dönüş boruları ortak manifoldlara bağlanır). Çıkış manifoldu, hizmette olan ısı transfer elemanlarının sayısını düzenlemek için kullanılan motorlu bir piston ile donatılmıştır.

Alanın birincil kontrol parametresi olarak kullanılmasıyla birlikte küçük ısı transfer elemanlarının kullanılması bazı eşsiz performans özellikleri sunar:

- ısı dengesi kalorimetrisini kullanarak benzeri görülmemiş doğrulukta proses izleme
- geleneksel tekniklerden daha doğru, daha hızlı ve daha istikrarlı proses sıcaklık kontrolü
- kap içinde iyileştirilmiş proses koşulları
- ısı transfer sıvısının daha verimli kullanımı.

Elde edilen çevresel faydalar

Sürekli hat içi proses izlemesi (kalorimetri aracılığıyla) aşağıdaki çevresel faydaları sağlar:

- proseslerin bitiş noktasının doğru tespiti ve böylelikle geliştirilmiş ürün verimi ve israfın azaltılması
- proseslerin bitiş noktasının doğru tespiti ve böylelikle tesis kullanımının iyileştirilmesi ve gereksiz uzun parti süreleriyle ilişkili enerji maliyetlerinin azaltılması
- kontrolsüz olabilecek reaksiyonların belirlenmesi ve böylelikle ilişkili çevresel risklerin azaltılması.

Sabit akışın geliştirilmiş bir proses sıcaklığı kontrolü, reaksiyon seçiciliğini (ve proses koşullarını) ve dolayısıyla çıktı kalitesini ve verimi iyileştirebilir. Atık ürün miktarının azalması bunun doğal bir sonucudur.

Son olarak, sabit akış, proses sıcaklık kontrolüne temelde farklı bir yaklaşım kullanır. Bu, ısı transferi sıvısı sisteminde aşağıdaki çevresel iyileştirmeleri sağlar:

- ısı transferi sıvısını dolaştırmak için gereken pompalama enerjisinde %90'ın üzerinde azalma
- ısı transferi sıvısının sıcaklığını kontrol etmek için gereken mutlak ısıtma ve soğutma enerjisinde azalma
- gerekli ısı transferi sıvısı envanterinde ve ısı transferi sıvısı tüketiminde azalma.

Çapraz ortam etkileri

Muhtemelen yok.

İşletim verileri

Sabit akış, hemen hemen tüm geleneksel karıştırılmalı tank reaktörleriyle aynı şekilde çalıştırılabilir:

- hacimsel kapasite: 100 ml'den 100000 litreye kadar
- yapı malzemesi: paslanmaz çelik, hastelloy, cam, cam kaplı çelik ve diğer alaşımlar
- çalışma basıncı: gerektiği gibi
- çalışma sıcaklığı: gerektiği gibi
- Geleneksel ceketli kesikli reaktörlere eş değer veya onlardan daha iyi U değerleri (toplam ısı transfer katsayısı).

Uygulanabilirlik

Sabit akış, herhangi bir ölçekte hemen hemen her kesikli kap tasarımına uygulanabilir. Tasarımlar laboratuvar, pilot ve endüstriyel uygulamalar için uygundur. Sabit akış kavramı, çalışan kesikli kaplara uygulanabilir (örneğin kimyasal sentez reaksiyonları, kristalizasyonlar, polimerizasyonlar ve fermentasyonlar).

Ayrıca, sabit akış kavramı sürekli reaktörlere de uygulanabilir. Ancak, bu alandaki gelişmeler erken bir aşamadır.

Ekonomik boyut

Bir prosesi hat içi olarak izleme imkanı, prosesin sürekli olarak iyileştirilmesini ve optimize edilmesini sağlayacaktır. Bu, tesisin işletim performansında önemli ekonomik avantajlar sağlayacaktır. Ancak, ekonomik avantajın büyüklüğü, ilgili proses(ler) ve kullanılan tesisin niteliğine tarafından belirlenecektir.

Sabit akış uygulamasının sermaye maliyeti, elde edilebilecek operasyonel faydalarla karşılaştırıldığında genellikle küçüktür.

Uygulamanın gerekçesi

Eczacılık endüstrisinde, FDA'nın Proses ve Analitik Teknoloji (PAT) girişimi, eczacılık ürünlerinin üretiminde analitik tekniklerin benimsenmesi açısından önemli bir faktördür. Sabit akış, birincil üretim ortamında doğru, basit ve çok yönlü bir analitik araç sağlar.

Daha genel olarak, sürekli akışın sağlayabileceği ekonomik faydalar (gelişmiş ürün verimi ve kalitesi ve işletme maliyetlerinin azaltılması), çeşitli uygulama alanlarında birçok farklı kimyasal üreticisinin ilgisini daha fazla çekmeye başlamıştır.

Literatür referansları ve örnek tesisler

[109, Ondrey, 2005], [110, A. Desai ve R. Pahnqli, 2004], [111, Ashe, 2004], [112, Hairston, 2003], [113, Ashe, 2002]

7 SON DEĞERLENDİRMELER

7.1 Bilgi alışverişinin niteliği

Çalışmanın zamanlaması

Organik İnce Kimyasalların Üretimi için Mevcut En İyi Teknikler hakkındaki bilgi alışverişi 2003 ile 2005 arasında gerçekleştirilmiştir. Bilgilerin toplanması, bu belgenin hazırlanması ve bu belgenin iki istişare ve nihai TÇG toplantısında yapılan yorumlara dayalı olarak geliştirilmesi 25 ay sürmüştür. Tablo 7.1’de yapılan çalışmanın kilometre taşları gösterilmektedir.

Başlangıç toplantısı	26 – 28 Mayıs 2003
İlk taslak	Şubat 2004
İkinci taslak	Aralık 2004
Nihai Teknik Çalışma Grubu toplantısı	27 – 30 Haziran 2005

Tablo 7.1: Organik İnce Kimyasallara ilişkin MET-Ref’ye dair çalışmanın zamanlaması

Bilgi kaynakları ve belgenin hazırlanması

Bu belgenin hazırlanması için hedefe yönelik bilgiler sağlamak amacıyla bazı raporlar üzerinde detaylı olarak çalışılmıştır. Almanya [15, Köppke, 2000, 50, UBA, 2001], İspanya [46, Ministerio de Medio Ambiente, 2003] ve CEFIC [18, CEFIC, 2003] tarafından sunulan raporlar ilk taslak için yapı taşları olarak kabul edilebilir.

Bilgilerin büyük bir kısmı, genellikle bir veya daha fazla TÇG üyesi tarafından organize edilen ve eşlik edilen, İspanya, İrlanda, Fransa, Birleşik Krallık, Finlandiya, İsveç, Macaristan, Avusturya, İsviçre, Almanya ve İtalya’daki 28 üretim tesisi ziyaretiyle elde edilmiştir [58, Serr, 2003, 91, Serr, 2004]. Ayrıca, çok çeşitli diğer kaynaklardan bilgi ve iyi uygulama örnekleri alınmıştır. Kaynaklar arasında endüstri ve Üye Devlet gölge grupları, çeşitli şirketler (bu belge 115 referans tesisten gelen verileri içerir) yer almaktadır ve katkılar, yazarın anonim kalmak istediği kaynakları içermektedir.

Bu belge, ilk taslağa yapılan yaklaşık 1000 yorum ve ikinci taslağa yapılan yaklaşık 800 yorum temel alınarak geliştirilmiştir. Son toplantıdaki ana tartışma konuları, VOC geri kazanım/azaltma tekniklerinin seçimi, sahada ve saha dışında biyolojik atık su arıtımının karşılaştırılması ve atık su akışlarının ön arıtımıydı.

Fikir birliği düzeyi

Bilgi alışverişi süreci verimli geçmiş ve Teknik Çalışma Grubunun son toplantısında ve takip eden süreçte yüksek düzeyde fikir birliğine varılmıştır. Hiçbir karşıt görüş kaydedilmemiştir. Ancak, artan gizlilik endişelerinin çalışma boyunca önemli bir engel teşkil ettiğinin belirtilmesi gerekir.

7.2 Gelecekteki çalışmalar için tavsiyeler

OFC sektöründeki emisyon ve tüketim seviyelerine nicel genel bakış

OFC sektöründeki çevresel kilit konular genel olarak Bölüm 1.2'de açıklanmıştır. Ancak, bu belgede “Mevcut emisyon ve tüketim seviyeleri” başlıklı Bölüm 3'te yalnızca münferit referans tesislerden gelen emisyon seviyeleri yer almaktadır ve Şekil 3.1 ve Tablo 3.6 hariç olmak üzere, bir bütün olarak OFC sektöründen yapılan salımlara daha ayrıntılı bir genel bakış sağlamak için hiçbir somut veri veya bilgi mevcut değildir. Gelecekteki çalışmalar bu genel bakışı sağlayabilir.

OFC tesislerinden kaynaklanan VOC emisyon durumunun daha iyi anlaşılması

OFC üretimi, çok amaçlı tesislerde kesikli üretim şeklinde gerçekleştirilir, ancak aynı zamanda kesikli, yarı kesikli veya sürekli işletim ile “daha büyük” miktarlarda ürünler için özel üretim hatlarını da içerir. Bu, oldukça değişken bir durum oluşturur ve gerçekleştirilen bilgi alışverişi, VOC emisyonlarının durumunu anlamak için geleneksel bir yaklaşımın yanıltıcı olabileceğini göstermiştir. Tablo 7.2'de 7.2 ilgili konular listelenmiştir.

Konu	Açıklama
Kanallı kaynaklardan çıkan emisyon seviyelerinin izlenmesi ve yorumlanması	Emisyon hacim akışlarının yüksek değişkenliği, emisyon seviyelerinin yorumlanması için bir zorluk teşkil eder. Gelecekteki çalışmalar, emisyon profillerinin izlenmesi ve sürekli izleme hakkında Bölüm 5.2.1.1.4 ve 5.2.1.1.5'teki MET'den kaynaklanan verilere dayanarak gerçekleştirilebilir.
Yaygın ve kaçak emisyonlar	Gerçekleştirilen bilgi alışverişi, toplam VOC emisyonları içinde yaygın/kaçak emisyonların payı ve bunların rolünün değerlendirilmesini sağlamak için yeterli bilgileri sağlamamıştır.
VOC bileşikleri için birleşik sınıflandırma sistemi	Avrupa genelinde havaya salınan emisyonlar için farklı sınıflandırma sistemlerinin kullanımda olması, daha az ve daha fazla zararlı bileşiklerin ayrıştırılması bakımından OFC'ye dair yapılan çalışmalar için bir engel teşkil etmektedir.

Tablo 7.2: Havaya salınan VOC emisyonları ile ilgili gelecekteki çalışmalar için tavsiyeler

OFC atık suları için ortak ön arıtma platformları

OFC ile ilgili bilgi alışverişinde, atık su akışlarının ön arıtımı ile toplam çıkış suyunun biyolojik arıtımının birleştirilmesinin önemi vurgulanmıştır. Bölüm 4.3.7.4'te açıklandığı gibi, ortak bir ön arıtma platformunda alkali koşullar altında O₂ ile yüksek basınçlı ıslak oksidasyon ile arıtma, özellikle aynı bölgede çok sayıda OFC sahasının bulunduğu durumlarda OFC sahalarında oluşturulan atık su akışlarından kaynaklanan zorluklara yüksek verimli ve esnek bir çözüm sunar (bkz. Bölüm 5.2.4'te yer alan MET). Aynı zamanda biyolojik atık su arıtımından kaynaklanan çamur için de bir çözüm sunar (ayrıca bkz. Tablo 7.3). Gelecekteki çalışmalar, bu yaklaşımın ekonomik boyutlarının daha derinlemesine bir şekilde değerlendirilmesine ve ayrı atık su arıtma stratejileriyle karşılaştırılmasına odaklanabilir.

Formülasyon proseslerinin değerlendirilmesi

Kimyasal sentezden elde edilen birçok ürün (örneğin boyalar/pigmentler, biyositler/bitki sağlığı ürünleri veya patlayıcılar) formülasyonlar, karışımlar veya standartlaştırılmış süspansiyonlar halinde verilir. Bu imalat tesisleri teknik olarak sentez birimine bağlanabilir ve muhtemelen aynı üretim operasyonları/parti işlemlerinin aynı ritmi ile bağlantılıdır. Formülasyon faaliyetleri, artık çözücülerden kaynaklanan VOC'ler, kullanım ve taşımadan kaynaklanan partiküller, durulama/temizlemeden gelen yıkama suyu veya ek ayırma işlemlerinden kaynaklanan atık su akışları gibi emisyonlara neden olabilir. Gelecekteki çalışmalar, Bölüm 2.7.1'de mevcut olan bilgilere dayanarak gerçekleştirilebilir ve formülasyon proseslerini daha derinlemesine bir şekilde değerlendirebilir.

Diğer konular

Bazı durumlarda, bilgi alışverişi MET kavramına göre bir değerlendirme yapılması yeterli bir dayanak sağlamamıştır veya ilgili sonuçların genel kapsamda sınırlandırılması gerekmiştir. Tablo 7.3'te, nihai TÇG toplantısında belirlenen konular yer almaktadır.

Konu	Açıklama
Atık su arıtımından kaynaklanan çamurların arıtılması	Bkz. Bölüm 4.3.7.4, 4.3.7.22 ve 5.2.4.5. Gelecekteki çalışmalar farklı seçenekleri değerlendirebilir.
Doğal ürünlerden özütleme	Doğal ürünlerden ham madde elde etmek için önemli prosesler, bkz. Bölüm 2.7.2 ve 4.1.5
Atık patlayıcıların arıtılması	Patlayıcı üretim sahalarında sıklıkla gerçekleştirilir, bkz. Bölüm 2.5.8

Tablo 7.3: MET konsepti içinde bir değerlendirme için çok az bilgiye sahip olunan konular

Gelecekteki Ar-Ge çalışmaları için önerilen konular

Çoğu OFC, harmanlama, reaksiyon ve ayırma (örneğin kristalleştirme, sıvı-sıvı özütlemesi) için kullanılan karıştırılmalı kaplarda üretilir. Bu teknoloji, iyi bir şekilde anlaşılma ve oldukça esnek olma avantajına sahiptir. Ancak, performans genellikle optimum düzeyin altındadır (bkz. Bölüm 6.2). Çeşitli alternatif proses teknolojileri “Yeni geliştirilen teknikler” bölümünde açıklanmıştır. Endüstriyel ölçekte ilk uygulamaları olan diğer örnekler, Bölüm 4'te MET'nin belirlenmesinde dikkate alınması gereken teknikler arasında verilmektedir (örneğin, Bölüm 4.1.4.6). Bu tekniklerin çevresel faydalar sağladığı düşünülse de, bu tür ifadeler genellikle belirsizdir. Gelecekteki Ar-Ge çalışmaları, özellikle çevresel faydalar, çapraz ortam etkileri ve bu tekniklerin uygulanabilirliği hakkında daha ayrıntılı bilgi sağlayabilir.

Atık su arıtmanın etkinliğini değerlendirmek için bir araç olarak tüm çıkış suyu değerlendirmesi önerilmiştir. Tüm çıkış suyu değerlendirmesi konsepti, toksisiteyi, kalıcılığı ve biyolojik birikimi değerlendirmek için biyolojik analizleri kullanır. Tüm çıkış suyu değerlendirmesi araç kutusunda bulunan testler, çoğunlukla akut toksisite ve biyolojik birikimin belirlenmesi ile ilgili olarak sağlam araçlardır. Ancak, kalıcılık ve kronik toksisite konusunda daha fazla çalışmaya ihtiyaç vardır ve OFC bağlamında “kullanılabilirliği” kanıtlamak için vaka çalışmaları yapılmalıdır (bkz. Bölüm 4.3.8.19).

Avrupa Komisyonu, Araştırma ve Teknolojik Geliştirme programları ile temiz teknolojiler, geliştirilmekte olan atık su arıtma ve geri dönüşüm teknolojileri ve yönetim stratejilerini konu alan bir dizi projeyi hayata geçirmekte ve bunlara destek vermektedir. Bu projeler gelecekteki MET-Ref incelemelerine faydalı katkılar sağlayabilir. Dolayısıyla, okuyucuların bu belgenin kapsamıyla ilgili araştırma sonuçları konusunda EIPPCB'yi (Avrupa Entegre Kirlilik Önleme ve Kontrol Bürosu) bilgilendirmeleri rica olunur (ayrıca bkz. Ön Söz).

REFERANSLAR

- 1 Hunger, K. (2003). "Industrial Dyes", WILEY-VCH, 3-527-30426-6.
- 2 Onken, U., Behr, A. (1996). "Chemische Prozesskunde", Georg Thieme Verlag, 3-527-30864-4.
- 6 Ullmann (2001). "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Wiley-VCH.
- 9 Christ, C. E. (1999). "Production-Integrated Environmental Protection and Waste Management in the Chemical Industry", 3-527-28854-6.
- 10 Anastas, P. T., Williamson, T.C. (Eds.) (1996). "Green Chemistry - Designing Chemistry for the Environment", ACS Symposium Series, 0-8412-3399-3.
- 15 Köppke, K.-E., Wokittel, F. (2000). "Forschungsbericht: Untersuchungen von Möglichkeiten medienuebergreifender Emissionsminderungen am Beispiel von Betrieben der Pharma- und Spezialitätenchemie", 297 65 527 FG III 2.3.
- 16 Winnacker and Kuechler (1982). "Chemische Technologie Band 6", Carl Hanser Verlag, 3-446-13184-1.
- 17 Schönberger, H. (1991). "Zur biologischen Abbaubarkeit im Abwasserbereich. Ist der Zahn-Wellens-Abbautest der richtige Test ?", Z. Wasser-Abwasser-Forsch., pp. 118 - 128.
- 18 CEFIC (2003). "Best available techniques for producing Organic Fine Chemicals".
- 19 Booth, G. (1988). "The manufacture of organic colorants and intermediates", Society of Dyers and colourists, 0-901956-47-3.
- 20 Bamfield, P. (2001). "The restructuring of the colorant manufacturing industry", Rev. Prog. Color., pp. 1-14.
- 21 EFPIA (2003). "About the industry", EFPIA.
- 22 ECPA (2002). "Ten years of ECPA: 1992 - 2002", European Crop Protection Association, ECPA.
- 23 US EPA (2003). "About Pesticides", US EPA.
- 24 EFRA (2003). "Market Statistics", European Flame Retardant Association.
- 25 Kruse, W. (2001). "Errichtung einer Produktionsanlage zur Herstellung von 7-Aminocephalosporansäure", BC Biochemie GmbH, Frankfurt, 20028.
- 26 GDCh (2003). "Summary of BUA Stoffberichte".
- 27 OECD (2003). "Introduction to the OECD guidelines for testing of chemicals".
- 28 Loonen, H., Lindgren, F., Hansen, B., Karcher, W., Niemela, J., Hiromatsu, K., Takatsuki, M., Peijnenburg, W., Rorije, E., Struijs, J. (1999). "Prediction of biodegradability from chemical structure: modeling of ready biodegradability test data", Environmental Toxicology and Chemistry, pp. 1763-1768.
- 29 Kaltenmeier, D. (1990). "Abwasserreinigung nach dem Stand der Technik in chemischen Grossbetrieben", Korrespondenz Abwasser, pp. 534-542.

- 30 ESIS (2003). "European Existing Substances Information System", European Chemicals Bureau.
- 31 Avrupa Komisyonu (2003). "BREF on common waste water and waste gas treatment / management systems in the chemical sector".
- 32 CEFIC (2003). "Crop protection Agents".
- 33 DECHEMA (1995). "Industrial Waste Water: The Problem of AOX", DECHEMA, 3-926 959-70-3.
- 34 Schwarting, G. (2001). "Für alle Fälle - Zentrale Abgasreinigungsanlage für pharmazeutischen Multi-purpose-Betrieb", Chemie Technik, pp. 54-56.
- 35 CEFIC (2003). "Special considerations surrounding product families: Pharmaceuticals".
- 36 Moretti, E. (2002). "Reduce VOC and HAP Emissions", CEP, pp. 30-40.
- 37 ESIG (2003). "Guide on VOC emissions management".
- 38 Moretti, E. C. (2001). "Practical solutions for reducing volatile organic compounds and hazardous air pollutants", 0-8169-0831-1.
- 39 Bayer Technology Services (2003). "LOPROX®-Niederdruck-Nassoxidation zur Abwasservorreinigung und Schlammbehandlung", Bayer Technology Services.
- 40 Schwalbe, T., Autze, V., Wille, G. (2002). "Chemical Synthesis in Microreactors", Chimia, 56 / 11, pp. 636-346.
- 41 Hiltcher, M., Smits (2003). "Industrial pigging technology", Wiley-VCH, 3-527-30635-8.
- 42 TAA (1994). "Guide for the Identification and Control of Exothermic Chemical Reactions", Technical Committee for Plant Safety (TAA) at the German Federal Ministry of Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety.
- 43 Chimia (2000). "Green Chemistry", Chimia, pp. 492-530.
- 44 Hörsch, P., Speck, A., Frimmel, F. (2003). "Combined advanced oxidation and biodegradation of industrial effluents from the production of stilbene-based fluorescent whitening agents", Water Research, pp. 2748 - 2756.
- 46 Ministerio de Medio Ambiente (2003). "Spanish report on BATs in the Organic Fine Chemistry Sector".
- 48 TA Luft (2002). "Erste allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundesimmissionsschutzgesetz - Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft", Bundesgesetzblatt.
- 49 Anhang 22 (2002). "Anhang 22 zur Abwasserverordnung: Chemische Industrie".
- 50 UBA (2001). "German proposals for BAT for the BREF on common waste water and waste gas treatment in the chemical sector".
- 51 UBA (2004). "Data and comments for subsections "Sulphonation", "Diazotisation" and "Metallisation"".

- 53 UBA (2004). "BREF OFC: Herstellung von Pflanzenschutzmitteln", personal communication.
- 54 Verfahrens u. Umwelttechnik Kirchner (2004). "Abluftkonzept für die hochflexible Produktion organischer Feinchemikalien", Verfahrens u. Umwelttechnik Kirchner, Wischbergstrasse 8, 91332 Heiligenstadt, personal communication.
- 55 CEFIC (2003). "Logical grouping of unit operations and processes".
- 56 Jungblut, H.-D., Schütz, F., BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen (2004). "Special considerations surrounding product families: Crop Protection Chemicals".
- 57 UBA (2004). "Translated excerpt from Hinweise und Erläuterungen zum Anhang 22 der Abwasserverordnung".
- 58 Serr, B. (2003). "Mission report: site visits in Spain".
- 60 SICOS (2003). "Guide technique de mise en place des schemas de maitrise de emissions dans le secteur de la chimie fine pharmaceutique", SICOS, Ministere de L'Écologie et du Développement Durable, ADEME.
- 61 Martin, M. (2002). "Membrantechnik für scharfe Farben", Chemie Technik, pp. 66-67.
- 62 D1 comments (2004). "TWG's comments on draft 1 OFC".
- 64 Avrupa Komisyonu (2005). "BREF on Emissions from Storage".
- 65 Freemantle, M. (2003). "BASF's Smart Ionic Liquid", Chemical and Engineering News, 81/13, pp. 1.
- 66 Riedel (2004). "Ionic Liquids", Sigma-Aldrich.
- 67 UBA (2004). "Data and comments for subsections "chlorination", "alkylation", "condensation" and "pretreatment on production sites for biocides/plant health products"".
- 68 Anonim (2004). "Comparison of two sites for the Production of insecticides", personal communication.
- 69 Wuthe, S. (2004). "Mikroreaktoren halten Einzug in die Produktion von Feinchemikalien", Chemie Technik, pp. 36-40.
- 70 SW (2002). "Mikroverfahrenstechnik auf dem Weg in die Produktion", Chemie Technik, pp. 46-50.
- 72 EPA, U. (1999). "How to prevent runaway reactions", Case study: Phenol-formaldehyde reaction hazards.
- 73 Gartiser, S., Hafner, C. (2003). "Results of the "Demonstartion Program" in Germany. Report to the OSPAR IEG on Whole Effluent Assessment.", FKZ 201 19 304.
- 75 Trenbirth, B. (2003). "Discussion of emissions from an Organic Fine Chemical Manufacturer", Contract Chemicals.
- 76 Rathi, P. (1995). "H-acid: A review and analysis of cleaner production", Chemical Engineering World, XXX/10, pp. 6.

- 78 Boswell, C. (2004). "Microreactors gain wider use as alternative to batch production", Chemical Market Reporter, pp. 8-10.
- 79 Linnhoff (1987). "Process Integration of Batch Processes" AIChE Annual Meeting, New York.
- 82 Baumgarten, G., Jakobs, D., Muller, H. (2004). "Behandlung von AOX haltigen Abwasserteilströmen aus pharmazeutischen Produktionsprozessen mit Nanofiltration und Umkehrosmose", Chemie Ingenieur Technik, pp. 321 - 325.
- 83 Gebauer, M., Lorch, H-W. (1995). "Produktionsintegrierte Prozesswasseraufbereitung in der Pharmazeutischen Industrie (Verfahrensvorstellung und erste Betriebserfahrungen)" Colloquium Produktionsintegrierter Umweltschutz - Bremen, .
- 84 Meyer, E. (2004). "Abwasserbehandlung nach dem Stand der Technik am Beispiel eines pharmazeutischen Betriebes" Abwasser aus der chemischen und pharmazeutischen Industrie, .
- 86 Oza, H. (1998). "Options for improvements in H-acid manufacture", Chemical weekly, pp. 151 - 158.
- 88 Falcke (1997). "Biomonitoring of the effluents of the Organic Chemical Industry" Ecotoxicological Evaluation of Waste Water, Berlin.
- 89 3V Green Eagle (2004). "Solid-liquid separation", 3V Cogeim, www.3v-cogeim.com.
- 90 3V Green Eagle (2004). "Advanced Technologies for waste water treatment", 3V Cogeim, www.3v-cogeim.com.
- 91 Serr, B. (2004). "Information obtained from site visits in Finland, Sweden, Hungary, Austria, Switzerland, Germany and Italy."
- 92 Collivignarelli, C., Riganti, V., Galessi, R. (1999). "WET OXIDATION - Sperimentazione su Impianti Pilota del Trattamento del Refluo da Produzione di Caprolattame".
- 93 Leadbeater, N. (2004). "Making microwaves", Chemistry World, pp. 38-41.
- 94 O'Driscoll, C. (2004). "Small is bountiful - disposable microreactors bring chemical manufacture to the desktop", Chemistry World, pp. 26-30.
- 95 Up-To-Date Umwelttechnik AG (2005). "ConCat Abluftreinigungsanlagen - Zusatzinformationen", Up-To-Date Umwelttechnik AG.
- 96 Up-To-Date Umwelttechnik AG (2005). "ConCat Abluftreinigung", Up-To-Date Umwelttechnik AG.
- 97 Up-To-Date Umwelttechnik AG (2005). "PLASMACAT Clean air at low cost", Up-To-Date Umwelttechnik AG.
- 98 Up-To-Date Umwelttechnik AG (2005). "PLASMACAT Abluftreinigung - Zusatzinformationen", Up-To-Date Umwelttechnik AG.
- 99 D2 açıklamaları (2005). "TWG's comments on draft2 OFC".

-
- 100 TAA (2000). "Technische Regel für Anlagensicherheit TRAS 410 Erkennen und Beherrschen exothermer chemischer Reaktionen", Bundesanzeiger, 166a/2001.
- 102 VDI (2000). "VDI2440 Emissionsminderung Mineralölraffinerien", VDI.
- 103 Avrupa Komisyonu (2005). "BREF on Waste Incineration".
- 104 BHR Group (2005). "Benefits of improving mixing processes".
- 105 Stankiewicz, A., Moulijn, J., Dekker, M. (Eds) (2004). "Re-engineering the chemical processing plant - Process Intensification", 0-8247-4302-4.
- 106 Koppke, K.-E., Wokittel, F. (2000). "Untersuchungen zum Einsatz abwasserloser Produktionsprozesse in der chemisch-pharmazeutischen Industrie", 299 26 306.
- 107 Kappe, C. O. (2004). "Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis", Angewandte Chemie International Edition, pp. 6250 - 6284.
- 108 Avrupa Komisyonu (2003). "BREF on General Principles of Monitoring".
- 109 Ondrey, G. (2005). "A new process-monitoring tool passes field tests", Chemical Engineering, pp. 15.
- 110 A. Desai and R. Pahnqli (2004). "An Investigation into Constant Flux Transfer for Improved Reaction and Crystallisation", Department of Chemical Engineering, Imperial College.
- 116 Phosgene Panel (2005). "Phosgene Panel", American Chemistry Council.
- 117 TWG 2 comments (2005). "TWG's comments in the final TWG meeting", personal communication.

8 TERİMLER SÖZLÜĞÜ

8.1 Kısaltmalar ve açıklamalar

A

ADR	Tehlikeli maddelerin karayoluyla uluslararası taşınmasına ilişkin Avrupa anlaşması
AOX	Adsorbe edilebilir organik halojen. Suda adsorbe edilebilir organik olarak bağlı halojenlerin bir ölçüsü. Analitik test, su örneğinde bulunan organik maddelerin aktif kömür (halojensiz) üzerinde adsorbe edilmesini içerir. Kömür daha sonra klorür iyonlarını (organik olarak bağlı olmayan halojen) tamamen uzaklaştırmak için sodyum nitrat çözeltisi ile ayrıştırılır. Daha sonra, odun kömürü bir oksijen akışı içinde yakılır ve elde edilen hidrojen klorür nicel olarak belirlenir. Bu analitik yöntemle sadece klor, brom ve iyot (ekolojik olarak önemli flor bileşikler değil) belirlenir. Brom ve iyot Cl olarak hesaplanır. Analitik değerler, mg Cl/l su veya mg Cl/g madde cinsinden AOX olarak ifade edilir.
API	Aktif farmasötik bileşen
Sucul toksisite	Belirli bir kirleticinin sudaki yaşam üzerindeki etkilerinin bir ölçüsü. En yaygın parametreler şunlardır: IC₁₀ = bakteri üremesini engelleyici konsantrasyon (%10 engelleme). IC₁₀ değerinin üzerindeki konsantrasyonlar biyolojik arıtma tesisinin verimliliğini güçlü bir şekilde etkileyebilir ve hatta aktif çamuru tamamen zehirli hale getirebilir. LC₅₀ = öldürücü konsantrasyon (%50 ölüm). Balıklar için kullanılır ve belirli bir maddenin, popülasyonun %50'sinin ölümüne neden olduğu su konsantrasyonunu ifade eder. EC₅₀ = etki konsantrasyonu (%50 etki). Su pireleri ve algler gibi özellikle hassas organizmalar için kullanılır. Belirli bir kirleticinin sudaki toksisite seviyesi aşağıdaki gibi tanımlanır: - son derece toksik: <0,1 mg/l - çok toksik: 0,1 – 1 mg/l - toksik: 1,0 – 10 mg/l - orta derecede toksik: 10 – 100 mg/l - toksik olmayan: >100 mg/l.

B

Biyolojik bozunabilirlik	Organik bir maddenin bakteriler tarafından biyolojik olarak oksitlenebilirliğinin bir ölçüsü. BOİ testleri (OECD testleri 301 A - F) ile ölçülür ve biyolojik atık su arıtma çalışmalarında yer alan biyolojik bozunma mekanizmaları ile ilgilidir. Genellikle % (maddenin yüzdesi) olarak ifade edilir.
Biyolojik olarak yok edilebilirlik	Biyolojik bir tesiste gerçekleşebilen tüm ortadan kaldırma mekanizmalarının bir sonucu olarak bir organik maddenin çıkış suyundan uzaklaştırılabilirliğinin bir ölçüsü (biyolojik bozunmayı da kapsar). Bir biyolojik arıtma tesisindeki tüm ortadan kaldırma mekanizmalarının toplam etkisini belirleyen biyolojik ortadan kaldırma testi OECD 302 B ile ölçülür: - biyolojik bozunma (maddeleri sindirebilen özel olarak alıştırılmış bakterilerin gelişimini gerektiren maddelerin biyolojik bozunmasını hesaba katmak için uzun bir süre boyunca ölçülür (28 güne kadar)) - aktif çamur üzerinde adsorpsiyon - uçucu maddelerin sıyrılması - hidroliz ve çökeltme prosesleri Genellikle % (maddenin yüzdesi) olarak ifade edilir.

BOI ₅	5 günlük biyolojik oksijen ihtiyacı Suda bulunan organik maddeleri biyokimyasal olarak oksitleyerek karbon dioksit ve suya dönüştürmek için bakteriler tarafından tüketilen oksijenin bir ölçüsü. Organik yük ne kadar yüksek olursa, tüketilen oksijen miktarı da o kadar büyük olur. Sonuç olarak, çıkış suyundaki yüksek organik konsantrasyonlarla sudaki oksijen miktarı, su yaşamı için kabul edilebilir seviyelerin altına düşürülebilir. BOİ testleri seyreltik çözelti içinde 20 °C'de gerçekleştirilir ve tüketilen oksijen miktarı 5, 7 veya daha seyrek olarak 30 gün sonra belirlenir. Bu sürelerle karşılık gelen parametreler BOİ₅, BOİ₇ ve BOİ₃₀ olarak adlandırılır. Analitik değerler genellikle şu şekilde ifade edilir: • mg O₂/l (çıkış suyu) veya • mg O₂/g (madde).
MET-Ref	MET referans belgesi
C	
CA	Karbon adsorpsiyonu ve bertarafı
CAS	Chemical Abstracts Service (Amerikan Kimya Derneğinin bir birimi)
CEEC	Orta Doğu Avrupa Ülkeleri
CEFIC	Avrupa Kimya Endüstrisi Konseyi
CFC'ler	Kloroflorokarbonlar
CFR	Federal Düzenlemeler Kanunu. ABD Federal Hükümetinin yürütme departmanları ve ajansları tarafından Federal Sicilde yayımlanan genel ve kalıcı kuralların yer aldığı kanun
CHF	İsviçre Frangı
cGMP	İlaçların imalatında, işlenmesinde, paketlenmesinde veya saklanmasıyla ilgili mevcut iyi üretim uygulamaları
CHC'ler	Klorlu hidrokarbonlar
CIP	Yerinde temizlik
cmr	kanserojen, mutajenik, reprotoksik
KOI	Kimyasal oksijen ihtiyacı Sudaki organik ve inorganik maddeleri kimyasal olarak oksitlemek için gereken oksijen miktarının bir ölçüsü. KOI testleri yaklaşık olarak 150 °C'de güçlü bir oksidanın (genellikle potasyum dikromat) varlığında gerçekleştirilir. Oksijen tüketimini değerlendirmek için krom III'e indirgenen krom VI miktarı belirlenir ve elde edilen değer oksijen eş değerine dönüştürülür. Analitik değerler genellikle şu şekilde ifade edilir: • mg O₂/l (çıkış suyu) veya • mg O₂/g (madde).
Sınırlama bariyeri	Belirli bir alan içinde veya dışında dökülen sıvıların (örneğin petrol) etrafını çevrelemek için kullanılabilen plastik, doğal veya sentetik malzemelerden yapılmış yüzer veya sabit bir cihaz. Bu bariyerler birçok farklı şekil, boyut ve stilde üretilir ve karada veya suda kullanılabilir.
CP	Özgül ısı kapasitesi ile çarpılan kütle akış hızı
D	
DeNO _x	Atık gazlardan nitrojenoksitlerin giderilmesi
DMF	Dimetilformamid
DEM	Alman Markı (Deutsche Mark)

DMSO	Dimetil sülfoksit
DOC/ÇOK	Çözünmüş organik karbon
E	
EC	Avrupa Topluluğu
EC ₅₀	Akut toksisite seviyesi EC _x prosedürü, konsantrasyon ve tepki için en az beş veri çiftinin gerekli olduğu durumlarda istatistiksel veri analizini kullanır. Tepkinin %0 ile %100 arasında olması gerekir. EC ₅₀ seviyesi, test popülasyonunun %50'si üzerinde ölçülebilir bir olumsuz etkiye neden olan konsantrasyonu ifade eder. Ayrıca bkz. "LID"
ECPA	Avrupa Mahsul Koruma Derneği
EFTA	Avrupa Serbest Ticaret Birliği
ÇSG	Çevre, Sağlık ve Güvenlik
EIPPCB	Avrupa Entegre Kirlilik Önleme ve Kontrol Bürosu ESD Emisyon sınır değeri
EMAS	Eko-Yönetim ve Denetim Programı
EMPA	Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt
EOX	Özütlenebilir organik halojen
EPA	Çevre Koruma Ajansı
ESIG	Avrupa Çözücü Sanayi Grubu
ESIS	Avrupa Mevcut Maddeler Bilgi Sistemi
EtO	Etilen oksit
AB	Avrupa Birliği
EUR	Avro
F	
FDA	ABD İlaç ve Gıda İdaresi
FID	Alev iyonizasyon dedektörü
G	
GDCh	Gesellschaft Deutscher Chemiker
GDO	Genetiği değiştirilmiş organizma
GMP	İyi imalat uygulamaları
H	
HHC	Halojenli hidrokarbonlar
HMX	Oktojen ve Siklotetrametilen tetranitramin olarak da bilinen Yüksek Eriyici Patlayıcı
HNS	Hekzanitrostilben
I	
IBC	Ara Yığın Taşıyıcı (konteyner)
IEP	İrlanda Sterlini

IMS	Endüstriyel metillenmiş alkoller
EKÖK/IPPC	Entegre Kirlilik Önleme ve Kontrolü
IQ	Tesis kalifikasyonu
ISO	Uluslararası Standardizasyon Örgütü
I-TEQ	Dioksinlerin/furanların uluslararası toksisite eş değeri
L	
L(CT)	Belirli bir maruz kalma süresi için öldürücü
konsantrasyon APS	Alt patlama sınırı
LID _{F,D,A,L,EU}	En düşük etkisiz seyreltme Toplam çıkış suyunun seyreltilmesi, test organizmaları üzerinde hiçbir etki gözlemlenmeyene kadar gerçekleştirilir. Test organizmaları genellikle balıklar (F), su pireleri (D), algler (A), ısıldayan bakteriler (L) ve genotoksitedir (EU). LID testi bir konsantrasyon-tepki ilişkisi gerektirmez ve bu nedenle test prosedürü EC ₅₀ 'nin belirlenmesinde uygulanandan daha basittir, ancak istatistiksel değerlendirme ve güven sınırları mevcut değildir. LID _F testini gerçekleştirmek için balıkların yerini artık balık yumurtaları almaktadır, ancak “LID _F ” teriminde bir değişiklik yapılmamıştır ve seviyeler oldukça tutarlıdır.
M	
MAOS	Mikrodalga Destekli Organik Sentez
MEK	Metil etil keton
MIBK	Metil izobütil keton
MITI	Japonya Uluslararası Ticaret ve Sanayi Bakanlığı
MTBE	Metil üçüncül bütil eter
MW	Megawatt
N	
NC	Nitroselüloz
NCE	Yeni kimyasal varlık
NG	Nitroglikol
nm	Nanometre
O	
OECD	Ekonomik İşbirliği ve Kalkınma Teşkilatı OFC Organik
ince kimyasallar	
OQ	İşletimsel kalifikasyon
P	
PAH	Polisiklik aromatik hidrokarbonlar
PAN	Peroksasil nitratlar
PCB	Poliklorlu bifeniller
PCDD	Poliklorodibenzo dioksinler
PCDF	Poliklorodibenzo furanlar

PEG	Polietilen glikol
PETN	Pentaeritritol tetranitrat
PY	Proses yoğunlaştırma
PLC	Programlanabilir lojik kontrolör
POP	Kalıcı organik kirletici
ppm	milyonda parça
PTFE	Teflon® ticari adıyla bilinen politetrafloro etilen
Uzaklatılabilir CHC'ler	Giderilebilir klorlu hidrokarbonlar tipik olarak sıyırma yoluyla sudan uzaklaştırılabilen klorlu bileşikler içerir. Giderilebilir CHC'lerin sudan uzaklaştırılmasına yönelik diğer teknikler, rektifikasyon, özütleme ve sıyırma dahil olmak üzere bu tekniklerin kombinasyonlarıdır.
PV	Proses doğrulama
R	
Ar-Ge	Araştırma ve geliştirme
Refrakter organik yük	Doğal biyolojik yok edilebilirlik testine (örneğin Zahn-Wellens testi) göre bir atık su akışındaki organik yükün biyolojik olarak yok edilemeyen kısmı.
R ibareleri	R ibareleri, tehlikeli madde kullanımından kaynaklanan tehlikelerle ilişkili özel riski belirten standart ibarelerdir. R ibarelerinin yazıya dökülüş şekli, tehlikeli maddelerin sınıflandırılması, paketlenmesi ve etiketlenmesi ile ilgili yasaların, yönetmeliklerin ve idari hükümlerin uyumlanmasına ilişkin 67/548/EEC sayılı Yönergenin Ek III'ünde belirtilmiştir.
R40	Kanserojen etkiye dair sınırlı kanıt (ayrıca bkz. yukarıdaki “R-ibareleri”)
R45	Kansere neden olabilir (ayrıca bkz. yukarıdaki “R-ibareleri”)
R46	Kalıtsal genetik hasara neden olabilir (ayrıca bkz. yukarıdaki “R-ibareleri”)
R49	Solunması halinde kansere neden olabilir (ayrıca bkz. yukarıdaki “R-ibareleri”)
R60	Doğurganlığı bozabilir (ayrıca bkz. yukarıdaki “R-ibareleri”)
R61	Doğmamış çocuğa zarar verebilir (ayrıca bkz. yukarıdaki “R-ibareleri”)
RTD	Araştırma, teknoloji ve geliştirme
S	
SCAS	Yarı sürekli aktif çamur
SCR	Seçici katalitik indirgeme
SNCR	Seçici katalitik olmayan indirgeme
KOBİ	Küçük ve orta büyüklükte işletme
SOP	Standart İşletim Prosedürü
T	
T+	Solunduğunda, cilt ile temasında ve yutulduğunda çok toksik (bileşik) TAA Almanya Federal Çevre, Doğa Koruma ve Nükleer Güvenlik Bakanlığı
Tesis	Güvenliği Teknik Komitesi
TATB	1,3,5-Triamino-2,4,6-trinitrobenzen

TÇK Toplam çözünmüş katılar

THF	Tetrahidrofuran
TMT	Trimerkaptotriazin
TNT	2,4,6-Trinitrotoluen
TO	Termal oksitleyici
TOC	Toplam organik karbon
TPP	Trifenilfosfin
TPPO	Trifenilfosfin oksit
TÇG	Teknik Çalışma Grubu
U	
UBA	Umweltbundesamt
BK	Birleşik Krallık
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
USD	ABD doları
UV	Morötesi
V	
VOC/UOB	Volatile Organic Compound / Uçucu Organik Bileşik
UAKM	Uçucu Askıda Katı Maddeler
hac./hac.	Hacim oranına göre hacim
W	
TÇSD	Tüm çıkış suyu değerlendirmesi Tüm çıkış suyu numunesinde ekotoksikolojik etkilerin (kalıcılık, biyolojik birikim ve toksisite) değerlendirilmesi. Toksisite seviyelerini ifade etmek için yaygın olarak iki prosedür kullanılır: EC ₅₀ veya LID.
WESP	Islak elektrostatik çökeltici
% ağı.	Ağırlıkça yüzdesi
ağı./ağı.	Ağırlık oranına göre ağırlık
AAT	Atık Su Arıtma Tesisi

8.2 Sözlük

Türkçe	Deutsch	Français	Español
azaltma	Minderung	réduction, suppression	limpieza
aktif karbon	Aktivkohle	charbon actif	carbón activo
aktif bileşen	Wirksubstanz	ingrédient actif	componente activo
AOX	AOX	AOX	AOX
parti	Charge	lot	batch
kesikli üretim	chargenweise Herstellung	production en discontinue	producción en batch
BOD	BSB	DBO	DBO
besin sıvısı	Brühe	bouillon	caldo
yan ürünler	Nebenprodukte	sous-produits	subproducto
COD	CSB	DCO	DQO
yoğunlaştırıcı	Rückflusskühler	condenseur	condensador
bozunabilirlik	Abbaubarkeit	dégradabilité	degradabilidad
damıtma kalıntısı	Distillationsrückstand	résidu de distillation	residuo de destilación
çıkış suyu	Abwasser	çıkış suyu	aguas residuales
emisy on envanteri	Emissionskataster	inventaire des émissions	catastro de emisiones
egzoz gazı	Abgas	rejet gazeux	emisión gaseosa
yangın söndürme suyu	Löschwasser	eau d'incendie	agua contraincendio
ağır metal	Schwermetall	métaux lourds	metal pesado
ara ürün	Zwischenprodukt	produit intermédiaire	producto intermedio
izomer	Isomer	isomère	isómero
kütle denkl iğ i	Massenbilanz	bilan matière	balance de materias
ana sıvı	Mutterlauge	eaux mères	aguas madres
organik yük	organische Fracht	charge organique	carga orgánica
faz	Phase	phase	fase
pig teknolojisi	Molchtechnik	technique de raclage des canalisations	transporte y limpieza simultaneos
noktasal kaynak (emisy onu)	Emissionsquelle	point source	punto de emisión
precipitation	Fällung	çökeltme	precipitación
ön arıtma	Vorbehandlung	pré-traitement	pre-tratamiento
geri kazanım	Rückgewinnung	récupération	recuperación
durulama/temizleme suyu	Spülwasser	rinçage/eau de rinçage	aguas de limpieza
tuzla çökeltme	Aussalzen	précipitation par ajout de sel	precipitar con sal
yıkayıcı	Wäscher	épurateur (laveur de gaz)	lavador de gases
karıştırmalı tank reaktörü	Rührkesselreaktor	reacteur sous agitation	reactor de tanque agitado
sıyırma	Strippen	stripage, separation	agotamiento
termal oksidasyon	thermische Nachverbrennung	oxidation thermique	oxidación termica
TOC	TOC	DBO	COT
toplam çıkış suyu	Gesamtabwasser	effluents totaux	efluente total
UOB	VOC	COV	COV
yıkama suyu	Waschwasser	eau de lavage	aguas de lavado
atık su akış ı	Abwasserteilstrom	écoulement des eaux usées	corriente segregada
saflaştırma	Aufarbeitung	finition, fabrication	procesar
verim	Ausbeute	rendement	rendimiento

9 EKLER

9.1 Referans tesislere ilişkin açıklama

Tablo 9.1’de, bu belgede veri ve bilgilerinin kullanıldığı ve bilgi kaynağı tarafından ismi verilen referans tesisler listelenmiştir. Kullanılan diğer bilgiler veya veriler, belirli bir tesisin adının verilmediği katkılardan elde edilmiştir. Numaralandırma sırasının özel bir önemi yoktur, ancak numaralar, bu belge boyunca belirli bir referans tesisini tanımlamak için kullanılabilir. Numaradan sonra gelen harfler, üretim yelpazesini aşağıdaki gibi gösterir:

	Kullanım sayısı
A API	51
B Biyositler ve/veya bitki sağlığı ürünleri	14
D Boyalar ve/veya pigmentler	13
E Patlayıcılar	8
F Aromalar ve/veya kokular	6
I Ara ürünler	73
L Büyük entegre çoklu ürün sahası	2
O Optik parlaticılar	2
V Vitaminler	
X Diğer OFC	27

Tesis	Üretim
001A,I	API, ara ürünler
002A	API
003F	Kokular
004D,O	Optik parlaticılar, boyalar
005A	API
006A,I	API, ara ürünler
007I	Ara ürünler
008A,I	API, ara ürünler
009A,B,D	API, aktif bitki koruma maddeleri, boyalar
010A,B,D,I,X	API, aktif bitki koruma maddeleri, boyalar, ara ürünler, diğer organik ince kimyasallar, sülfürik asit, asetaldehit, C1-CHC
011X	Işık stabilizatörleri, antioksidanlar, korozyon önleyiciler, katkı maddeleri, stabilizatörler
012X	Organik ve inorganik özel ürünler
013A,V,X	API, vitaminler, organik ince kimyasallar
014V,I	Vitaminler, ara ürünler
015D,I,O,B	Boyalar, ara ürünler, optik parlaticılar, antimikrobiyal
016A,I	API, ara ürünler
017A,I	API, ara ürünler
018A,I	API, ara ürünler
019A,I	API, ara ürünler
020A,I	API, ara ürünler
021B,I	Ara ürünler, biyositler

Tesis	Üretim
022F	Aromalar/kokular
023A,I	API, ara ürünler
024A,I	API, ara ürünler
025A,I	API, ara ürünler
026E	Patlayıcılar
027A,I	API, ara ürünler
028A,I	API, ara ürünler
029A,I	API, ara ürünler
030A,I	API, ara ürünler
031A,I	API, ara ürünler
032A,I	API, ara ürünler
033L	Büyük entegre çoklu ürün sahası
034A,I	API, ara ürünler
035D	Boyalar
036L	Büyük entegre çoklu ürün sahası
037A,I	API, ara ürünler
038F	Kokular
039A,I	API, ara ürünler
040A,B,I	API, biyositler, ara ürünler
041A,I	API, ara ürünler
042A,I	API, ara ürünler
043A,I	API, ara ürünler
044E	Patlayıcılar
045E	Patlayıcılar
046I,X	Ara ürünler, özel sentez
047B	Biyositler, bitki sağlığı ürünleri
048A,I	API, ara ürünler
049A,I	API, ara ürünler
050D	Boyalar ve pigmentler
051I,X	Ara ürünler, çoklu ürün
052I,X	Ara ürünler, çoklu ürün
053D,X	Pigmentler, baskı yardımcıları
054A,I	API, ara ürünler
055A,I	API, ara ürünler
056X	Tekstil yardımcıları
057F	Kokular/aromalar
058B	Herbisitler, mullusitler
059B,I	Biyositler, ara ürünler, çoklu ürün
060D,I	Boyalar, ara ürünler
061X	Özel yüzey aktif maddeler
062E	Patlayıcılar

Tesis	Üretim
063E	Patlayıcılar
064E	Patlayıcılar
065A,I	API, ara ürünler
066I	Ara ürünler
067D,I	Boyalar ve pigmentler, ara ürünler
068B,D,I	Boyalar, bitki sağlığı ürünleri, ara ürünler
069B	Bitki sağlığı ürünleri
070X	Özel yüzey aktif maddeler
071I,X	Özel yüzey aktif maddeler
072I,X	Katkı maddeleri
073F	Kokular, aromalar
074F	Kokular, aromalar
075I,X	Ara ürünler, diğer organik ince kimyasallar
076X	Özel yüzey aktif maddeler
077X,I	Katkı maddeleri, özel yüzey aktif maddeler, ara ürünler
078X,I	Ara ürünler, diğer organik ince kimyasallar
079D	Boyalar ve pigmentler
080I	Ara ürünler
081A,I	API, ara ürünler
082A,I	API, ara ürünler
083A,I	API, ara ürünler
084A,I	API, ara ürünler
085B	Biyositler ve bitki sağlığı ürünleri, ara ürünler
086A,I	API, ara ürünler
087I	Ara ürünler
088I,X	Tekstil kimyasalları, deterjanlar, katkı maddeleri, ara ürünler
089A,I	API, ara ürünler
090A,I,X	API, ara ürünler, gıda katkı maddeleri
091D,I	Boyalar, boyalar için ara ürünler
092B,I	İnsektisitler, herbisitler, fungusitler, ara ürünler
093A,I	API, ara ürünler
094I	Ara ürünler
095A,I	API, ara ürünler
096A,I	API, ara ürünler
097I	Ara ürünler
098E	Patlayıcılar
099E	Patlayıcılar
100A,I	API, ara ürünler
101D,I,X	Boyalar, ara ürünler, diğer organik ince kimyasallar
102X	Bilgi verilmemiştir
103A,I,X	API, ara ürünler, analitik reaktifler, diğer organik ince kimyasallar

Tesis	Üretim
104X	Özel kauçuklar ve katkı maddeleri
105X	Bilgi verilmemiştir
106A,I	API, ara ürünler
107X	Bilgi verilmemiştir
108B,I	Zirai kimyasallar, ara ürünler
109A,V	API, ara ürünler
110B	Zirai kimyasallar
111A,I	API, ara ürünler
112X	Katkı maddeleri
113I,X	Kozmetik ürünler için yüzey aktif maddeler
114A,I	API, ara ürünler
115A,I	API, ara ürünler

Tablo 9.1: Referans tesislere ilişkin açıklama