

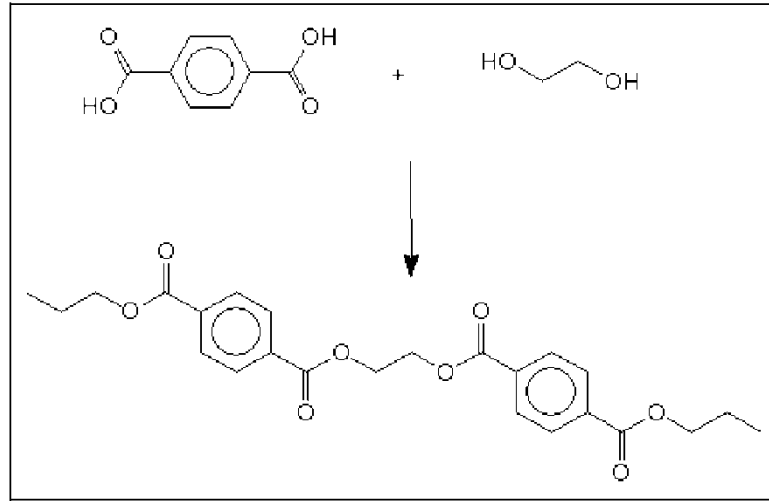


AVRUPA KOMİSYONU

Polimerlerin Üretiminde Mevcut En İyi Teknikler Referans

Dokümanı

Ağustos 2007



Bu doküman, aşağıda öngörülen dokümanlardan biridir (bu dokümanın hazırlandığı dönemde tüm dokümanlar tamamlanmamıştır):

Mevcut En İyi Tekniklere İlişkin Referans Dokümanı. .	Kod
Büyük Yakma Tesisleri	LCP
Madeni Yağ ve Gaz Rafinerileri	REF
Demir ve Çelik Üretimi	I&S
Demir İçeren Metallerin İşlenmesi Sanayi	FMP
Demirdışı Metal Sanayileri	NFM
Demir ve Döküm Sanayi	SF
Metal ve Plastiklerin Yüzey İşlemleri	STM
Çimento ve Kireç İmalat Sanayi	CL
Cam İmalat Sanayi	GLS
Seramik İmalat Sanayi	CER
Büyük Hacimli Organik Kimyasal Sanayi	LVOC
Organik İnce Kimyasal Maddeler İmalatı	OFC
Polimer Üretimi	POL
Klor – Alkali İmalat Sanayi	CAK
Büyük Hacimli İnorganik Kimyasallar - Amonyak, Asit ve Gübre Sanayileri	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 Sanayileri	WT
Atık Yakma	WI
Madencilik Faaliyetlerinde Artık ve Atık Kayaç Yönetimi	MTWR
Kağıt Hamuru ve Kağıt Sanayi	PP
Tekstil Sanayi	TXT
Post ve Deri Tabaklama	TAN
Mezbaha ve Hayvan Yan Ürünleri Sanayi	SA
Gıda, İçecek ve Süt Sanayileri	FDM
Yoğun Kümes Hayvancılığı ve Domuz Yetiştiriciliği	ILF
Organik Solventlerin Kullanımı ile Yapılan Yüzey İşlemleri	STS
Endüstriyel Soğutma Sistemleri	CV
Depolama Emisyonları	ESB
Referans Doküman...	
İzleme Genel İlkeleri	MON
Ekonomi ve Çapraz Medya Etkileri	ECM
Enerji Verimliliği Teknikleri	ENE

Taslak ve nihai dokümanların elektronik versiyonları genel kullanıma açık olup <http://eippcb.jrc.es> adresinden indirilebilir.

YÖNETİCİ ÖZETİ

1) Giriş

‘Polimerlerin Üretimi için Mevcut En İyi Teknikler (POL)’ başlıklı MET (Mevcut En İyi Teknikler) Referans Dokümanı, 96/61/AK sayılı Konsey Direktifi (EKÖK-Entegre Kirlilik Önleme ve Kontrolü Direktifi) Madde 16(2) uyarınca gerçekleştirilen bilgi alışverişini yansıtmaktadır. İşbu yönetici özeti ile, ana bulgular, başlıca MET çıkarımlarının özeti ve ilgili tüketim ve emisyon düzeyleri açıklanmaktadır. Yönetici özeti, dokümanın amaçlarının, ne amaçla kullanılması gerektiğinin ve hukuki şartların açıklandığı önsöz ile birlikte okunmalıdır. Tek başına ayrı bir doküman olarak okunması ve anlaşılması mümkün olmakla birlikte, özet niteliğinde olduğundan, dokümanın bütünü için söz konusu olan tüm karmaşık noktalar görülmeyecektir. Bu nedenle, özeti MET karar alma sürecinde bir araç olarak dokümanın tümünün yerini alması amaçlanmamaktadır.

2) Dokümanın kapsamı

Bu doküman, hem üretim rakamları hem de çevresel etki açısından Avrupa polimer sanayinin, çoğunlukla belli bir polimerin üretimine ayrılmış özel tesislerde üretilen ana ürünlerine odaklanmaktadır. Kapsanan ürünlerin listesi kesinleştirilmiş olmamakla birlikte poliolefinler, polistiren, polivinil klorür, doymamış polyesterler, emülsiyonla polimerize edilmiş stiren bütadien kauçuklar, bütadien içeren çözelti polimerize kauçuklar, poliamidler, polietilen tereftalat lifleri ve viskoz lifleri içerir.

EKÖK Direktifinde öngörülmediğinden polimer üretim tesisleri için, EKÖK tesisleri ile EKÖK olmayan tesisler arasında net bir ayırım yapılmasına yönelik olarak bir eşik belirlenmemiştir.

3) Sektör ve çevre sorunları

Polimer şirketleri, emtialardan katma değeri yüksek malzemelere kadar değişen çeşitli temel ürünler üretir. Üretim, kapasiteleri yılda yaklaşık 10000 ton ile 300000 ton arasında değişen tesislerde hem kesikli hem de sürekli proseslerde gerçekleştirilir.

Temel polimerler, çok çeşitli son kullanıcı pazarlarına hizmet veren işleme şirketlerine satılmaktadır.

Polimer üretiminin kimyası, polimerizasyon, polikondenzasyon ve poliadisyon olmak üzere yalnızca üç temel reaksiyon tipinden oluşur, bu nedenle kullanılan işlem/proses sayısı sınırlı kalır. Bunlar, hazırlık, reaksiyonun kendisi ve ürünlerin ayrılmasını içerir. Çoğu durumda soğutma, ısıtma veya vakum ya da basınç uygulamasına ihtiyaç duyulur. Kaçınılmaz atık akışları, geri kazanım ve/veya azaltma sistemlerinde arıtılır veya atık olarak bertaraf edilir.

Polimer sektörünün temel çevresel sorunları, uçucu organik bileşiklerin emisyonları, bazı durumlarda yüksek miktarda organik bileşik yükü potansiyeli olan atık sular, nispeten yüksek kullanılmış çözücü miktarı ve geri dönüştürülemeyen atıkların yanı sıra enerji talebidir. Sektörün çeşitliliği ve üretilen polimerlerin geniş yelpazesi göz önüne alındığında, bu dokümanın polimer sektörü salınımlarına kapsayıcı bir genel bakış sunduğu söylenemez. Ancak, emisyon ve tüketim verileri sektörde halihazırda faaliyette olan geniş bir tesis yelpazesinden elde edilmektedir.

4) MET’in belirlenmesinde değerlendirilebilecek teknikler

MET’in belirlenmesinde değerlendirilebilecek teknikler, genel bir bölüm ile belirli polimerlere yönelik ürüne özel bölümlerde gruplandırılmıştır. Genel bölüm, çevre yönetim araçlarını, teçhizat tasarımını ve bakımını, izlemeyi ve enerji ile boru çıkışı önlemleriyle ilgili bazı genel teknikleri içerir.

5) Mevcut en iyi teknikler

Aşağıda sunulan özet, tam metinde yer alan arka plan açıklamalarını ve çapraz referansları içermemektedir. Tam metin aynı zamanda bu yönetici özetinde geçmeyen çevre yönetimine ilişkin MET’i de içerir.

CWW MET-Ref ile arayüz

“Kimya sektöründe yaygın atık gaz ve atık su arıtma/yönetim sistemleri” konulu MET-Ref, kimyasal sanayinin genelinde yaygın olarak uygulanabilen teknikleri açıklamaktadır. Geri kazanım veya azaltma tekniklerinin ayrıntılı açıklamaları, CWW MET-Ref’te bulunabilir.

CWW MET-Ref’te açıklanan boru çıkışı tekniklerinin MET ile ilişkili emisyon seviyeleri, bu tekniklerin polimer sektöründe uygulandığı her yerde MET olarak geçerlidir.

Kütle akışı ve derişim seviyeleri

Bu doküman genel olarak üretime dair MET ile ilişkili emisyon ve tüketim seviyelerine, ek olarak derişimle ilgili performansı CWW MET-Ref’te bulunabilen boru çıkışı tekniklerine atıfta bulunur. MET ile ilişkili tüm emisyon seviyeleri, hem nokta kaynaklar hem de kaçak emisyonlar dahil olmak üzere toplam emisyonlarla ilgilidir.

MET uygulamasının anlaşılması

Listelenen MET, bu dokümanın kapsamındaki çeşitli polimerler için genel ve özel MET’i içerir. Genel MET, genel olarak tüm polimer tesis türlerine uygulanabilir olduğu düşünülenlerdir. Polimere özel MET, esas olarak veya münhasıran belirli polimer türleriyle ilgili tesisler özelinde MET olarak kabul edilenlerdir.

Genel MET

- aşağıdakileri içeren gelişmiş teçhizat tasarımı ile kaçak emisyonların azaltılmasıdır:
 - körüklü veya çift salmastralı vanaların ya da eşit derecede verimli teçhizatın kullanılması. Körüklü vanalar özellikle yüksek derecede toksik hizmetler için önerilir
 - manyetik tahrikli veya salmastrasız pompaların ya da çift salmastralı ve sıvı bariyerli pompalar
 - manyetik tahrikli veya salmastrasız kompresörlerin ya da çift salmastralı ve sıvı bariyerli kompresörler
 - manyetik tahrikli veya salmastrasız karıştırıcıların veya çift salmastralı ve sıvı bariyerli karıştırıcılar
 - flanş (konektör) sayısının en aza indirilmesi
 - etkili contalar
 - kapalı örnekleme sistemleri
 - kapalı sistemlerde bulaşık atıkların drenajı
 - havalandırma çıktılarının toplanması.
- en yüksek kaçak kayıp potansiyeline sahip unsurları belirlemek üzere bileşenlerin tür, hizmet ve süreç koşullarına göre sınıflandırıldığı bir kaçak kayıp değerlendirmesi ve ölçümünün yapılması
- kaçak kayıp değerlendirmesi ve ölçümüne ek olarak bileşen ve hizmet veritabanını temel alan teçhizat izleme ve bakım (M&M) ve/veya kaçak tespit ve onarım (LDAR) programını oluşturmak ve sürdürmek

- aşağıdaki tekniklerin bir kombinasyonunun uygulanması ile toz emisyonlarını azaltılmasıdır:
 - toz emisyonlarını önlenmesinde seyreltik faz taşımadan daha verimli olan yoğun faz taşıma
 - seyreltik faz taşıma sistemlerinde hızların mümkün olduğunca düşük değerlere düşürülmesi
 - taşıma hatlarında toz oluşumunun yüzey işlemleri ve boruların düzgün hizalanması yoluyla azaltılması
 - tozsuzlaştırma ünitelerinin hava çıkışlarında siklon ve/veya filtrelerin kullanılması. Özellikle ince tozlar için torba filtre sistemlerinin kullanılması daha etkilidir.
 - yaş yıkayıcıların kullanımı.
- emisyon piklerinden kaçınmak ve genel tüketimi azaltmak için tesis çalıştırma ve durdurmanın en aza indirilmesidir (örn. enerji, ton ürün başına monomer tüketimi)
- acil durdurma halinde reaktör içeriğinin güvenceye alınmasıdır (örn. muhafaza sistemleri kullanarak)
- içerilen malzemenin geri dönüştürülmesi veya yakıt olarak kullanılmasıdır
- uygun boru tasarımı ve malzemeleri ile su kirliliğini önlenmesidir. Muayene ve onarımı kolaylaştırmaya yönelik olarak yeni tesislerde ve sonradan eklenen sistemlerde örneğin aşağıdaki atık su toplama sistemleri kurulabilir:
 - yer üstüne yerleştirilmiş borular ve pompalar
 - muayene ve onarım için erişilebilir kanallara yerleştirilmiş borular.
- aşağıdakiler için ayrı atık su toplama sistemlerinin kullanılmasıdır:
 - bulaşık proses atık suyu
 - sızıntılar ve proses tesisi alanlarından gelen soğutma suyu ve yüzey akıntısı vb. diğer kaynaklar nedeniyle bulaşık olması muhtemel su
 - bulaşık olmayan su.
- gaz giderme silolarından ve reaktör havalandırmasından gelen hava tahliye akışlarının aşağıdaki tekniklerden biri veya birkaçı ile arıtılmasıdır:
 - geri dönüşüm
 - termal oksitleme
 - katalitik oksitleme
 - adsorpsiyon
 - tutuşturma (yalnızca süreksiz akışlar için).
- reaktör sisteminden gelen süreksiz emisyonları arıtmak üzere tutuşturma sistemlerinin kullanılmasıdır. Reaktörlerden gelen süreksiz emisyonların tutuşturulması, yalnızca bu emisyonların prosese geri dönüştürülmesi veya yakıt olarak kullanılmasının mümkün olmadığı durumlarda MET kabul edilir
- mümkün olduğu ölçüde kojenerasyon tesislerinden gelen enerji ve buharın kullanılmasıdır. Kojenerasyon normalde tesis üretilen buharı kullandığında veya üretilen buhar için bir çıkışın mevcut olduğu durumlarda kurulur. Üretilen elektrik tesis tarafından kullanılabilir veya ihraç edilebilir
- düşük basınçlı buharın iç veya dış tüketicilerinin mevcut olduğu tesislerde veya proseslerde reaksiyon ısısının düşük basınçlı buhar üretimiyle geri kazanılmasıdır
- bir polimer fabrikasından gelen potansiyel atığın yeniden kullanılmasıdır

- sıvı hammadde ve ürünlere sahip çok ürünlü tesislerde pig sistemlerinin kullanılmasıdır
- atık su kalitesinde istikrarı sağlamak üzere atık su arıtma tesisinin akış yukarısında atık su için bir tampon kullanılmasıdır. Bu, PVC ve ESBR gibi atık su üreten tüm prosesler için geçerlidir
- atık suyun verimli bir şekilde arıtılmasıdır. Atık su arıtımı, merkezi bir tesiste veya özel bir faaliyete ayrılmış bir tesiste gerçekleştirilebilir. Atık su kalitesine göre, ek olarak özel ön arıtma gerekebilir.

Polietilen için MET

- LDPE proseslerinde pistonlu kompresörlerden monomerlerin aşağıdaki amaçlarla geri kazanılmasıdır:
 - işleme geri dönüştürülmek ve/veya
 - bir termal oksitleyiciye gönderilmek.
- ekstrüzyon cihazlarından çıkan gazları toplamaktır. LDPE üretiminde ekstrüzyon bölümünden (ekstrüzyon arka salmastrası) çıkan gazlar UOB açısından zengindir. Ekstrüzyon bölümünden çıkan dumanların emilmesiyle monomer emisyonu azaltılır
- tahliye havasının arıtılmasıyla bitirme ve depolama bölümlerinden kaynaklanan emisyonları azaltmak
- reaktörün mümkün olan en yüksek polimer derişiminde çalıştırılmasıdır. Reaktördeki polimer derişiminin artırılmasıyla, üretim sürecinin genel enerji verimliliği optimize edilir
- kapalı döngü soğutma sistemlerinin kullanılmasıdır.

LDPE için MET

- düşük basınç separatör (LPS) tankının minimum basınçta çalıştırılması ve/veya
 - çözücü seçimi ve
 - buharsızlaştırma ekstrüzyonu veya
 - gaz giderme silolarından gelen tahliye havasının arıtılmasıdır.

Süspansiyon prosesleri için MET

- kapalı döngü azot tahliye sistemlerinin uygulanması ve
- sıyırma prosesinin optimizasyonu ve
- sıyırma işleminden gelen monomerlerin geri dönüştürülmesi ve
- çözücünün yoğunlaştırılması ve
- çözücü seçimidir.

Gaz fazı prosesleri için MET,

- kapalı döngü azot tahliye sistemlerinin uygulanması ve
- çözücü ve komonomer seçimidir.

Çözelti LLDPE prosesleri için MET,

- çözücünün yoğunlaştırılması ve/veya

- çözücü seçimi ve
- buharsızlaştırma ekstrüzyonu veya
- gaz giderme silolarından gelen tahliye havasının arıtılmasıdır.

Polistiren için MET

- aşağıdaki tekniklerden biri veya birkaçıyla depolamadan kaynaklanan emisyonları azaltılması ve kontrol edilmesidir:
 - seviye değişiminin en aza indirilmesi
 - gaz denge hatları
 - yüzer tavanlar (yalnızca büyük tanklar)
 - kurulu kondansatörler
 - havalandırmadan geri kazanımın artırımı
- tüm tahliye akımlarının ve reaktör havalandırma gazlarının geri kazanılmasıdır
- peletlemeden çıkan egzoz havasının toplanması ve işlenmesidir. Genellikle, peletleme bölümünden emilen hava, reaktör havalandırma gazları ve tahliye akımları ile birlikte arıtılır. Bu yalnızca GPPS ve HIPS prosesleri için uygulanabilir
- EPS proseslerindeki hazırlıktan kaynaklanan emisyonların aşağıdaki veya eşdeğer tekniklerden bir veya daha fazlası ile azaltılmasıdır:
 - buhar denge hatları
 - yoğunlaştırıcılar
 - havalandırma geri kazanımının ilave arıtıma gönderilmesi.
- aşağıdaki tekniklerin birini veya birkaçını kullanarak HIPS proseslerinden kaynaklanan emisyonların azaltılmasıdır:
 - taşıma havasını ayırmaya yönelik siklonlar
 - yüksek derişim pompalama sistemleri
 - sürekli çözme sistemleri
 - buhar denge hatları
 - havalandırma geri kazanımının ilave arıtıma gönderilmesi
 - yoğunlaştırıcılar.

Polivinil klorür için MET

- sızıntıları ve sonucunda ortaya çıkan hava, toprak ve su kirliliğini önlemek üzere tasarlanmış ve bakımı yapılmış, VCM besleme stoku için uygun depolama tesislerinin kullanılmasıdır:
 - atmosferik basınçta soğutulmuş tanklarda VCM depolama veya
 - ortam sıcaklığında basınçlı tanklarda VCM depolama ve
 - soğutmalı geri akış kondansatörlü tanklar sağlayarak VCM emisyonunu önleme ve/veya
 - VCM geri kazanım sistemine veya uygun havalandırma arıtma teçhizatına bağlantısı olan tanklar sağlayarak VCM emisyonunu önleme.
- VCM boşaltımı sırasında bağlantılardan kaynaklanan emisyonları
 - buhar denge hatlarının kullanımı ve/veya
 - ayırmadan önce bağlantılardan VCM tahliyesi ve arıtımı yollarıyla

önlemektir

- aşağıdaki tekniklerin uygun bir kombinasyonu ile reaktörlerden kalıntı VCM emisyonlarını azaltılmasıdır:
 - reaktörlerin açılma sıklığının azaltılması
 - havayı VCM geri kazanım birimine yönlendirerek reaktörün basıncının giderilmesi;
 - sıvı içeriğin kapalı kaplara boşaltılması
 - reaktörün su ile durulanması ve temizlenmesi;
 - bu suyun sıyırma sistemine boşaltılması
 - gazların VCM geri kazanım birimine aktarılmasıyla, eser miktarda kalan VCM'yi gidermek için reaktörün atıl gazla buharlanması ve/veya yıkanması.
- düşük VCM içeriği elde etmek amacıyla süspansiyon veya latekse sıyırma uygulanmasıdır
- aşağıdakilerin bir kombinasyonu ile atık suyun arıtılmasıdır:
 - sıyırma
 - flokülasyon (topaklaştırma)
 - biyolojik atık su arıtma.
- süspansiyon PVC için siklonlar, mikro süspansiyon için torba filtreler ve emülsiyon PVC için çoklu torba filtreler ile kurutma prosesinden kaynaklanan toz emisyonlarının önlenmesidir
- geri kazanım sisteminden kaynaklanan VCM emisyonlarını arıtılmasıdır
 - absorpsiyon
 - adsorpsiyon
 - katalitik oksitleme
 - yakma.
- teçhizat bağlantıları ve salmastralardan kaynaklanan kaçak VCM emisyonlarının önlenmesi ve kontrol edilmesidir
- aşağıdaki tekniklerden bir veya birkaçını kullanarak polimerizasyon reaktörlerinden kaynaklanan arızı VCM emisyonlarının önlenmesidir:
 - reaktör beslemeleri ve çalışma koşulları için özel kontrol aygıtlaması
 - reaksiyonu durdurmaya yönelik kimyasal inhibitör sistemleri
 - acil durum reaktör soğutma kapasitesi
 - acil durum çalkalama gücü (sadece suda çözünmeyen katalizörler)
 - VCM geri kazanım sistemine kontrollü acil havalandırma kapasitesi.

Doymamış polysterler için MET

- egzoz gazlarını aşağıdaki tekniklerden biri veya birkaçı ile arıtmaktır:
 - termal oksitleme
 - aktif karbon
 - glikol yıkayıcılar
 - süblimasyon kutuları.

- esas olarak reaksiyondan kaynaklanan atık suyun (çoğunlukla atık gazla birlikte) termal arıtımıdır.

ESBR için MET

- tesis depolama tanklarının sızıntıları ve bunun sonucunda ortaya çıkan hava, toprak ve su kirliliğini önlemek üzere tasarlanması ve bakımının yapılması, depolama için aşağıdaki tekniklerden bir veya birkaçının kullanılmasıdır:
 - seviye değişiminin en aza indirilmesi (yalnızca entegre tesisler)
 - gaz denge hatları (yalnızca yakındaki tanklar)
 - yüzer tavanlar (yalnızca büyük tanklar)
 - havalandırma yoğunlaştırıcıları
 - geliştirilmiş stiren sıyırma
 - havalandırma geri kazanımının harici arıtmaya yönlendirilmesi (genellikle yakma)
- aşağıdaki veya eşdeğer tekniklerle difüz (kaçak) emisyonların kontrol edilmesi ve en aza indirilmesidir:
 - flanşların, pompaların, salmastraların vb. izlenmesi
 - önleyici bakım
 - kapalı döngü örnekleme
 - tesis güncellemeleri: tandem mekanik salmastralar, sızdırmaz vanalar, geliştirilmiş contalar
- arıtma için (genellikle tutuşturma) proses teçhizatından havalandırma gazlarının toplanmasıdır
- suyun geri dönüştürülmesidir
- biyolojik arıtma veya eşdeğer tekniklerin kullanımıyla atık suyun arıtılmasıdır
- iyi ayırtmayla tehlikeli atık hacminin en aza indirilmesi ve dış arıtmaya gönderilmek üzere toplanmasıdır
- iyi yönetim ve saha dışı geri dönüşüm yoluyla tehlikesiz atık hacminin en aza indirilmesidir.

Bütadien içeren çözeltiyle polimerize edilmiş kauçuklar için MET

- aşağıdakilerden biri veya her ikisinin ya da eşdeğer teknik kullanımıyla üründen çözücülerin çıkarılmasıdır:
 - buharsızlaştırma ekstrüzyonu
 - buharla sıyırma.

Poliamidler için MET

- poliamid üretim proseslerinden çıkan baca gazlarının yaş yıkamayla arıtılmasıdır.

Polietilen tereftalat lifleri için MET

- PET üretim proseslerinden gelen atık su AAT'ye gönderilmeden önce aşağıdaki tekniklerden biri veya birkaçı gibi atık su ön arıtmasının uygulanmasıdır:

- sıyırma
 - geri dönüşüm
 - veya eşdeğeri
- PET üretiminden kaynaklanan atık gaz akışlarını arıtmak üzere katalitik oksitleme veya eşdeğer tekniklerin kullanılmasıdır.

Viskon lifleri için MET

- eğirme tezgahlarının muhafaza edilerek çalıştırılmasıdır
- CS₂ geri kazanımı ve prosese geri dönüşümü için eğirme koridorlarından gelen dışa atım havasının yoğunlaştırılmasıdır
- aktif karbon üzerinde adsorpsiyon yoluyla dışa atım hava akımlarından CS₂ geri kazanımıdır. Dışa atım havasındaki H₂S derişimine bağılı olarak, adsorptif CS₂ geri kazanımına yönelik farklı teknolojiler mevcuttur
- dışa atım havasına H₂SO₄ üretilen katalitik oksitlemeye dayalı kükürt giderme işlemlerinin uygulanmasıdır. Kütle akışlarına ve derişime bağılı olarak, kükürt içeren çıkış gazlarını oksitlemek için uygulanabilecek bir dizi farklı proses mevcuttur
- eğirme banyolarından sülfatın geri kazanılmasıdır. MET, sülfatın Na₂SO₄ olarak atık sudan uzaklaştırılmasıdır. Yan ürün ekonomik değere sahip olup satılabilir
- alkali çökeltme ve ardından sülfür çökeltme ile atık sudan Zn indirgenmesidir
- hassas su kütleleri için anaerobik sülfat indirgeme tekniklerinin kullanılmasıdır
- tehlikeli olmayan atıkların yakımı için akışkan yataklı yakma fırınlarının kullanılması ve buhar veya enerji üretimine yönelik ısısının geri kazanılmasıdır.

6) MET ile ilişkili emisyon ve tüketim seviyeleri

Genel ve özel MET dikkate alındığında, MET ile ilişkili emisyon ve tüketim seviyeleri aşağıdadır (aşağıdaki tabloya göz atın):

	UOB (g/t)	Toz (g/t)	KOİ (g/t)	Askıda katı maddeler (g/t)	Doğrudan enerji (GJ/t)	Tehlikeli atık (kg/t)
LDPE	Yeni: 700 - 1100 Mevcut: 1100 - 2100	17	19 – 30		Tüp: 2,88 – 3,24 * Otoklav: 3,24 – 3,60	1,8 – 3,0
LDPE kopolimerleri	2000	20			4,50	5,0
HDPE	Yeni: 300 - 500 Mevcut: 500 - 1800	56	17		Yeni: 2,05 Mevcut: 2,05 – 2,52	3,1
LLDPE	Yeni: 200 - 500 Mevcut: 500 - 700	11	39		Yeni: 2,08 Mevcut: 2,08 – 2,45	0,8
GPPS	85	20	30	10	1,08	0,5
HIPS	85	20	30	10	1,48	0,5
EPS	450 - 700	30			1,80	3,0
S-PVC	VCM: 18 - 45 Görüş ayrılığı: 18 - 72	10 – 40	50 – 480	10**		0,01 – 0,055
E-PVC	100 - 500 Görüş ayrılığı: 160 - 700	50 – 200	50 – 480	10**		0,025 – 0,075
UP	40 - 100	5 – 30			2 – 3,50	7
ESBR	170 - 370		150 – 200			
* Düşük basınçlı buhar için 0 ila 0,72 GJ/t kazanç potansiyeli hariç tutulmaktadır (düşük basınçlı buharın ihracat imkanına bağlıdır)						
'Yeni' ve 'mevcut', yeni veya mevcut tesisleri ifade eder.						
** Alternatif olarak, PVC üretim tesisleri veya PVC üretimi olan birleşik tesisler için 1 – 12 g/t AOX elde edilir.						
	Havaya S (kg/t)	Suya SO ₄ ²⁻ (kg/t)	KOİ (g/t)	Suya Zn (g/t)	Doğrudan enerji (GJ/t)	Tehlikeli atık (kg/t)
Viskon kesikli lifler	12 - 20	200 - 300	3000 - 5000	10 - 50	20 - 30	0,2 - 2,0

Üç Üye Devlet, PVC üretiminde havaya VCM emisyonları için MET İES'e görüş ayrılığı bildirmeyi talep etmiştir. Bu Üye Devletlerin önerdiği MET İES tabloda gösterilmektedir. Görüş ayrılığının gerekçesi şöyle ifade edilmektedir: *Aralığın üst değeri küçük üretim tesisleri için geçerlidir. MET İES'in geniş aralığı, farklı MET performansından değil, farklı ürün karışımı imalatından kaynaklanmaktadır. Bu MET İES aralığının tümü, bütün proseslerine MET uygulayan tesislerle ilişkilidir.*

7) Son değerlendirmeler

Polimer Üretimi için Mevcut En İyi Teknikler hakkında bilgi alışverişi 2003 ile 2005 arasında gerçekleştirilmiştir. Bilgi alışverişi verimli geçmiş ve Teknik Çalışma Grubu'nun son toplantısı ve takip eden süreçte yüksek düzeyde fikir birliğine varılmıştır. Yalnızca, PVC üretiminde MET ile ilişkili emisyon seviyeleri ile ilgili olarak bir görüş ayrılığı kaydedilmiştir.

AK, 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 faaliyete geçirmekte ve desteklemektedir. Bu projeler gelecekteki MET-Ref incelemelerine faydalı katkılar sunabilir. Dolayısıyla, okuyucuların bu dokümanın kapsamıyla ilgili araştırma sonuçları konusunda EIPPCB'yi (Avrupa Entegre Kirlilik Önleme ve Kontrol Bürosu) bilgilendirmeleri rica olunur (ayrıca dokümanın Önsözüne göz atın).

ÖNSÖZ

1. Dokümanın kapsamı

Bu dokümanda “Direktif’e yapılan atıflar, aksi belirtilmediği sürece, 96/61/AK sayılı ve entegre kirlilik önleme ve kontrol konulu Avrupa Konseyi Direktifine yapılmıştır. Direktif işyerinde sağlık ve güvenlik ile ilgili Topluluk hükümlerine hâlel getirmeksizin geçerli olduğu gibi, bu doküman için de aynısı geçerlidir.

Bu doküman, AB Üye Devletleri ile endüstriler arasında mevcut en iyi teknikler (MET), ilgili izleme faaliyetleri ve gelişmeler konularında gerçekleştirilen bilgi alışverişlerinin sonuçlarını sunan bir dokümanlar dizisinin parçasını oluşturmaktadır. Doküman Direktifin 16(2) sayılı maddesi uyarınca Avrupa Komisyonu tarafından yayınlanmıştır; dolayısıyla “mevcut en iyi teknikler” belirlenirken Direktifin Ek IV’üne uygun olarak dikkate alınması gerekmektedir.

2. EKÖK Direktifi ile ilgili yasal yükümlülükler ve MET tanımı

Okuyucunun bu dokümanın tasarlandığı hukuki bağlamı anlamasına yardımcı olmak için, “mevcut en iyi teknikler” teriminin tanımı da dahil olmak üzere, EKÖK Direktifinin ilgili hükümlerinden bazıları bu önsözde açıklanmıştır. Bu açıklamalarda eksikliklerin olması kaçınılmazdır ve yalnızca bilgilendirme için verilmişlerdir. Yasal açıdan herhangi bir değeri yoktur ve Direktifin esas hükümlerini hiçbir şekilde değiştirmez veya bunlara hâlel getirmez.

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

Daha spesifik olarak, belirli endüstriyel tesis kategorileri için, işletmeci ve kural koyucuların tesisin kirlilme ve tüketim potansiyeline genel ve bütüncül bir bakış atmalarını gerektiren bir izin sistemini öngörülmektedir. Böylesi bir bütüncül yaklaşımın genel amacı, bir bütün olarak çevre için yüksek koruma düzeyi sağlamada endüstriyel proseslerin yönetimini ve kontrolünü iyileştirmek olmalıdır. Bu yaklaşımın merkezinde; işletmecilerin, özellikle çevresel performanslarını iyileştirmelerini sağlayan mevcut en iyi teknikleri uygulayarak kirliliğe karşı tüm uygun önleyici tedbirleri almaları gerektiğine dair 3. Maddede verilen genel prensip yer almaktadır.

“Mevcut en iyi teknikler” terimi, Direktifin 2(11) Maddesinde “çevre üzerindeki etkinin ve emisyonların önlenmesi veya bu mümkün olmadığında genel olarak azaltılması için tasarlanan emisyon sınır değerlerinin dayanağını oluşturulmasında belirli tekniklerin pratik uygunluğunu ortaya koyan, faaliyetlerin ve bunların 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 metodolojisini içerir;

“mevcut” teknikler, işletmecinin makul olarak erişim sağlayabilmesi kaydıyla söz konusu 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, Direktifin Ek IV kısmında, “tedbirin olası maliyet ve faydaları ile önlem alma ve korunma

ilkeleri göz önünde bulundurularak...genel veya özel durumlar için mevcut en iyi tekniklerin belirlenmesinde dikkat edilecek hususlar” listesi de yer almaktadır. Bu hususlar, Komisyon tarafından Madde 16(2) uyarınca yayınlanan bilgileri içerir.

İzinlerin verilmesinden sorumlu yetkili makamların, izin koşullarını belirlerken 3. Maddede belirtilen genel ilkeleri dikkate almaları gerekmektedir. Bu koşullar, uygun olan yerlerde eşdeğer parametreler veya teknik tedbirlerle desteklenen veya değiştirilen emisyon sınır değerlerini içermelidir. Direktifin 9(4) Maddesi uyarınca söz konusu emisyon sınır değerleri, eşdeğer parametreler ve teknik tedbirler; çevresel kalite standartlarına uyum gösterilmesine halel getirmeksizin, herhangi bir tekniğin veya belli bir teknolojinin kullanılmasını zorunlu kılmadan, ilgili tesisin teknik özelliklerini, coğrafi konumunu ve yerel çevresel koşulları dikkate alan mevcut en iyi tekniklere dayalı olmalıdır. Her halükârda, 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.

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

3. Dokümanın amacı

Direktifin 16 (2) Maddesi, Komisyonun “Üye Devletler ile ilgili endüstriler arasında mevcut en iyi teknikler, ilgili izleme faaliyetleri ve gelişmeler hakkında bilgi alışverişi” organize etmesini ve bu bilgi alışverişinin sonuçlarını yayınlamasını öngörür.

Bilgi alışverişinin amacı, Direktifin 25 sayılı gerekçesinde “mevcut en iyi teknikler konusunda Topluluk düzeyinde bilgi toplanması ve alışverişi; Topluluk içerisindeki teknolojik dengesizliklerin düzeltilmesine yardımcı olacak, Toplulukta kullanılan sınır değerlerin ve tekniklerin dünya çapında tanıtılmasını sağlayacak ve Üye Devletlere Direktifin etkili bir biçimde uygulanması konusunda 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 bir dizi teknik çalışma grubu oluşturulmuştur. Madde 16(2)’de gerekli kılındığı üzere, hem IEF hem de teknik çalışma grupları Üye Devletlerden ve sanayiden temsilciler içerir.

Bu dokümanlar dizisinin amacı, Madde 16(2) ile gerekli kılındığı üzere 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 bilgi sağlayan bu dokümanlar, çevresel performansı yönlendirme konusunda değerli bir araç görevi görmelidir.

4. Bilgi Kaynakları

Bu doküman, Komisyonun çalışmalarına yardımcı olmak için kurulan ve hizmetleri Komisyon tarafından doğrulanan grupların uzmanlığı başta olmak üzere bir dizi kaynaktan toplanan bilgilerin özetini sunmaktadır. Tüm katkılar minnetle kabul edilmektedir.

5. Dokümanın anlaşılması ve kullanımı

Bu dokümanda sunulan bilgilerin, belirli durumlara dair MET’in belirlenmesinde girdi olarak kullanılması amaçlanmıştır. MET’in belirlenmesi ve MET temelindeki izin koşullarının düzenlenmesi esnasında, çevrenin bütününe yüksek seviyede koruma sağlamaya dair genel hedef daima göz önünde bulundurulmalıdır.

Bu bölümün geri kalanı, dokümanın her bir bölümünde sağlanan bilgilerin türünü açıklar.

1. Bölümde, ilgili endüstriyel sektör hakkında genel bilgiler sağlanmaktadır. 2. Bölümde, sektörde kullanılan proses ve teknikler hakkında genel bilgiler sağlanmaktadır. 3 ila 11. Bölümler arasında

genel bilgiler, kullanılan endüstriyel prosesler hakkında bilgiler ile belirli polimerler ve polimer grupları için dokümanın hazırlandığı tarihte mevcut tesislerdeki durumu yansıtan emisyon ve tüketim seviyelerine ilişkin veri ve bilgiler sağlanmaktadır.

12. Bölümde, MET ve MET temelli izin koşullarının belirlenmesinde en uygun olarak değerlendirilen emisyon azaltma teknikleri ve diğer teknikler daha ayrıntılı olarak açıklanır. Bu bilgiler; tekniğin kullanılmasıyla ulaşılabilecek tüketim ve emisyon seviyelerini, teknikle ilişkili genel maliyet ve ortamlar arası hususları ve tekniğin EKÖK izni gerektiren çeşitli yeni, mevcut, büyük veya küçük tesislerde ne ölçekte uygulanabilir olduğunu kapsar. Genel olarak eskide kaldığı kabul edilen tekniklere yer verilmemiştir.

13. Bölüm, genel anlamda MET ile uyumlu olarak kabul edilen teknikler ile tüketim ve emisyon seviyelerini göstermektedir. Burada amaç, MET temelli izin koşullarının belirlenmesine veya Madde 9(8) kapsamında genel bağlayıcılığı olan kuralların oluşturulmasına yardımcı, uygun bir referans noktası olarak kabul edilebilecek tüketim ve emisyon seviyelerine ilişkin genel göstergeler sağlamaktır. Bununla birlikte dokümanın emisyon sınır değerleri öngörmediği vurgulanmalıdır. Uygun izin koşullarının belirlenmesinde, ilgili tesisin teknik özellikleri, coğrafi konum ve yerel çevresel koşullar gibi yerel, sahaya özgü koşullar hesaba katılacaktır. Mevcut tesisler için ise, yükseltmelerinin ekonomik ve teknik uygunluğu göz önünde bulundurulmalıdır. Çevrenin bütünü için yüksek düzeyde koruma sağlama hedefi dahi tek başına, genellikle farklı çevresel etki türleri arasında ödünleşimi içeren kararlar verilmesini gerektirir ve yerel hususlar verilen kararları sıklıkla etkiler.

Bu sorunların bir kısmını ele almak için çaba gösteriliyor olsa da, bu dokümanda tümüyle değerlendirilmeleri mümkün değildir. Dolayısıyla 11. Bölümde sunulan teknikler ve seviyeler, tüm tesisler için uygun olmayacaktır. Öte yandan, uzun mesafe veya sınır ötesi kirliliğin en aza indirilmesinin de dahil olduğu yüksek düzeyde çevre koruma yükümlülüğü, izin koşullarının yalnızca yerel hususlar temelinde belirlenemeyeceği anlamına da gelir. Bu nedenle, izinlerin verilmesinden sorumlu makamların bu dokümanda verilen bilgileri bir bütün olarak dikkate alması son derece önemlidir.

Mevcut en iyi teknikler zaman içerisinde değiştiğinden, doküman uygun şekilde gözden geçirilecek ve güncellenecektir. Tüm yorumlar ve öneriler, aşağıda adresi verilen Prospektif Teknolojik Araştırmalar Enstitüsündeki Avrupa Entegre Kirlilik Önleme ve Kontrol (EKÖK) Bürosuna yapılmalıdır.

Edificio Expo, c/ Inca Garcilaso, s/n, E-41092 Sevilla, Spain

Telefon: +34 95 4488 284

Faks: +34 95 4488 426

e-posta: JRC-IPTS-EIPPCB@ec.europa.eu

İnternet: <http://eippcb.jrc.es>

Polimerlerin Üretiminde Mevcut En İyi Teknikler Referans Dokümanı

YÖNETİCİ ÖZETİ	I
ÖNSÖZ	XI
KAPSAM	XXIII
1 POLİMER ÜRETİMİ HAKKINDA GENEL BİLGİLER	1
1.1 Tanım	1
1.2 Yapı	1
1.3 Özellikler	4
1.3.1 Genel özellikler	4
1.3.2 Termal özellikler	4
1.4 Başlıca kullanım alanları	5
1.4.1 Uygulama alanları	5
1.4.2 İşleme teknolojileri	6
1.5 Ana ürünler	6
1.5.1 Ham petrol bazlı polimerler	6
1.5.2 Yenilenebilir kaynakları temel alan polimerler	8
1.5.3 Biyobozunur polimerler	8
1.6 Üretim ve pazar	9
1.6.1 Genel	9
1.6.2 Almanya	14
1.6.3 Fransa	16
1.6.4 İspanya	18
1.6.5 Belçika	20
2 POLİMER ÜRETİMİNDE UYGULANAN GENEL PROSES VE TEKNİKLER	21
2.1 Hammadde ve hammadde gereksinimleri	21
2.2 Enerji	22
2.3 Kimyasal reaksiyonlar	22
2.3.1 Polimerizasyon (zincir büyüme reaksiyonu)	23
2.3.2 Polikondenzasyon (adım büyüme reaksiyonu)	25
2.3.3 Poliadişyon	26
2.4 Üretim prosesleri	26
2.4.1 Süspansiyon polimerizasyonu	26
2.4.2 Yığın polimerizasyonu	27
2.4.3 Emülsiyon polimerizasyonu	28
2.4.4 Gaz fazı polimerizasyonu	29
2.4.5 Çözelti polimerizasyonu	29
2.4.6 Proseslerin özeti	30
3 POLİOLEFİNLER	31
3.1 Genel bilgi	31
3.1.1 Polietilen	31
3.1.2 Polipropilen (PP)	34
3.2 Poliolefinlerin üretiminde uygulanan prosesler ve teknikler	36
3.2.1 Alternatif prosesler	36
3.2.2 Alçak yoğunluk polietilen	38
3.2.3 Yüksek yoğunluk polietilen	43
3.2.4 Lineer alçak yoğunluk polietilen	50
3.2.5 Polipropilen	52
3.3 Mevcut emisyon ve tüketim seviyeleri	61
3.3.1 Alçak yoğunluk polietilen (LDPE)	61
3.3.2 LDPE kopolimerleri (etilen-vinilasetat kopolimeri (EVA))	62
3.3.3 Yüksek yoğunluk polietilen (HDPE)	63
3.3.4 Lineer alçak yoğunluk polietilen (LLDPE)	65
3.3.5 Polipropilen (PP)	66
3.3.6 Polietilen üretimi için ekonomik parametreler	67
4 POLİSTİREN	69
4.1 Genel bilgi	69
4.1.1 Genel amaçlı polistiren (GPPS)	70
4.1.2 Darbeye yüksek dirençli polistiren (HIPS)	70

4.1.3	Genleşebilir polistiren (EPS)	71
4.2	Polistiren üretiminde uygulanan prosesler ve teknikler	72
4.2.1	Proses genel bakış	72
4.2.2	Genel amaçlı polistiren (GPPS) prosesi	75
4.2.3	Darbeye yüksek dirençli polistiren (HIPS) süreci	78
4.2.4	Genleşebilir polistiren (EPS) süreci	81
4.3	Mevcut emisyon ve tüketim seviyeleri	84
4.3.1	Genel amaçlı polistiren (GPPS)	84
4.3.2	Darbeye yüksek dirençli polistiren (HIPS)	86
4.3.3	Genleşebilir polistiren (EPS)	88
5	POLİVİNİL KLORÜR	91
5.1	Genel bilgi	91
5.2	Polivinil klorür üretiminde uygulanan prosesler ve teknikler	94
5.2.1	Hammaddeler	94
5.2.2	VCM besleme, depolama ve boşaltma	94
5.2.3	Polimerizasyon	95
5.2.4	Sıyırma	98
5.2.5	Kurutma	99
5.2.6	Eleme ve öğütme	99
5.2.7	VCM geri kazanımı	100
5.2.8	Su arıtma	100
5.3	Mevcut emisyon ve tüketim seviyeleri	101
5.3.1	Endüstri standartları	101
5.3.2	Emisyonlar	102
5.3.3	Enerji tüketimi	103
5.3.4	Örnek S-PVC tesisinden gelen emisyon verileri	103
6	DOYMAMIŞ POLYESTER	105
6.1	Genel bilgi	105
6.2	Doymamış polyesterlerin üretiminde uygulanan prosesler ve teknikler	107
6.2.1	Hammaddeler	107
6.2.2	Proses güvenlik tehlikesi sorunları	109
6.2.3	Tesis yerleştirimi ve işletimi	109
6.2.4	Depolama	110
6.2.5	Polikondenzasyon	110
6.2.6	Kürleme	114
6.3	Mevcut emisyon ve tüketim seviyeleri	115
6.3.1	Örnek tesislerden gelen emisyon ve tüketim verileri	117
6.3.2	Çevresel etki kaynakları	117
7	EMÜLSİYONLA POLİMERİZE EDİLMİŞ STİREN BÜTADİEN KAÜÇUK	119
7.1	Genel bilgi	119
7.2	Emülsiyon stiren bütadien kauçuk üretiminde uygulanan prosesler ve teknikler	122
7.2.1	Kauçuk balyalarının hazırlanması	123
7.2.2	Petrol ilavesi	124
7.2.3	ESBR lateks	124
7.2.4	Teknik parametreler	125
7.3	Mevcut emisyon ve tüketim seviyeleri	126
8	BÜTADİEN İÇEREN ÇÖZELTİYLE POLİMERİZE EDİLMİŞ KAÜÇUK	127
8.1	Genel Bilgiler	127
8.1.1	Polibütadien (bütadien kauçuk, BR)	128
8.1.2	Çözelti stiren bütadien kauçuk (SSBR)	129
8.1.3	Stiren blok kopolimerleri (SBC)	130
8.2	Uygulanan süreç ve teknikler	131
8.2.1	Saflaştırma bölümü	132
8.2.2	Polimerizasyon bölümü	132
8.2.3	Hidrojenleme bölümü	132
8.2.4	Harmanlama bölümü	133
8.2.5	Çözücü çıkarma ve geri kazanım	133
8.2.6	Tipik çözelti tesisleri için teknik parametreler	135
8.3	Mevcut emisyon ve tüketim seviyeleri	136
9	POLİAMİDLER	137

9.1	Genel bilgi	137
9.2	Poliamid üretiminde uygulanan prosesler ve teknikler	139
9.2.1	Poliamid 6	139
9.2.2	Poliamid 66	142
9.2.3	Eğirme teknikleri	146
9.3	Mevcut emisyon ve tüketim seviyeleri	151
9.3.1	Poliamid üretimi	151
9.3.2	Poliamidlerin eğrilmesi	151
9.3.3	Poliamid proseslerinde potansiyel kirlilik kaynakları	151
10	POLİETİLEN TEREFTALAT LİFLER	159
10.1	Genel bilgi	159
10.2	PET liflerin üretiminde uygulanan prosesler ve teknikler	161
10.2.1	Dimetil tereftalik asit (DMT) bazlı sürekli polikondenzasyon	161
10.2.2	Tereftalik asit (TPA) bazlı sürekli polikondenzasyon	162
10.2.3	Kondenzasyon sonrası sürekli katı hal işlemi	163
10.2.4	Kondenzasyon sonrası kesikli katı hal işlemi	164
10.2.5	DMT bazlı kesikli polikondenzasyon	166
10.2.6	Eğirme talaşları üretimi	167
10.2.7	Kesik lif üretimi	167
10.2.8	Filament iplik üretimi	168
10.3	Mevcut emisyon ve tüketim seviyeleri	170
10.3.1	DMT, TPA bazlı sürekli polikondenzasyon ve kesikli DMT-PBU prosesleri	170
10.3.2	Yoğunlaştırma sonrası işlemler	171
10.3.3	PET işleme	171
11	VİSKON LİF ÜRETİMİ	173
11.1	Genel bilgi	173
11.2	Viskon lif üretiminde uygulanan prosesler ve teknikler	174
11.2.1	Prosesler ve ürünler	174
11.2.2	Kesik lif üretimi	176
11.2.3	Filament iplik üretimi	178
11.2.4	Liyosel lifleri	179
11.3	Mevcut emisyon ve tüketim seviyeleri	181
12	POLİMER ÜRETİMİ İÇİN MET'İN BELİRLENMESİNDE DEĞERLENDİRİLEBİLECEK TEKNİKLER	183
12.1	Genel teknikler	184
12.1.1	Çevre yönetimi araçları	184
12.1.2	Teçhizat tasarımı	191
12.1.3	Kaçak kayıp değerlendirmesi ve ölçümü	193
12.1.4	Teçhizat izleme ve bakımı	194
12.1.5	Toz emisyonlarının azaltılması	195
12.1.6	Tesiste durdurma ve başlatmanın en aza indirilmesi	196
12.1.7	Muhafaza sistemleri	196
12.1.8	Su kirliliği önleme	197
12.1.9	Ürün bitirme bölümünden ve reaktör havalandırma deliklerinden gelen hava tahliye akışlarının artım sonrası	198
12.1.10	Tutuşturma sistemleri ve tutuşturulan akımların en aza indirilmesi	200
12.1.11	Kojenerasyon tesislerinden gelen enerji ve buharın kullanımı	201
12.1.12	Ekzotermik reaksiyon ısısının düşük basınçlı buhar üretimi yoluyla geri kazanımı 202	
12.1.13	Ekstrüzyon cihazı yerine veya ekstrüzyon cihazıyla birlikte dişli pompa kullanımı	203
12.1.14	Bileşik oluşturma ekstrüzyonu	204
12.1.15	Atıkların yeniden kullanımı	205
12.1.16	Pig sistemleri	206
12.1.17	Atık su tamponu	207
12.1.18	Atık su arıtma	208
12.2	PE teknikleri	210
12.2.1	Pistonlu kompresörlerden monomerlerin geri kazanılması	210
12.2.2	Ekstrüzyon cihazlarından çıkan gazların toplanması	211
12.2.3	Ürün bitirme ve ürün depolama bölümlerinden kaynaklanan emisyonlar	211
12.2.4	Reaktör sistemindeki polimer konsantrasyonunun mümkün olan en üst seviyeye	

12.2.5	Çıkarılması.....	219
12.2.5	Ürünün orijinal parçacık şeklinde teslimi	220
12.2.6	Kapalı devre soğutma suyu sistemleri	221
12.3	PS teknikleri	222
12.3.1	GPPS	222
12.3.2	HIPS	223
12.3.3	EPS	224
12.4	PVC teknikleri	225
12.4.1	Depolama tesislerinden kaynaklanan emisyonların önlenmesi	225
12.4.2	VCM boşaltma tesislerinden kaynaklanan emisyonların önlenmesi	226
12.4.3	Polimerizasyondan kaynaklanan emisyonların önlenmesi	227
12.4.4	Gaz giderme	228
12.4.5	Kurutma kaynaklı toz emisyonlarının önlenmesi	229
12.4.6	Geri kazanım sisteminden kaynaklanan çıkış gazlarının arıtılması	230
12.4.7	Kaçak VCM emisyonlarının önlenmesi ve kontrolü	231
12.4.8	Arızı VCM emisyonlarının önlenmesi	232
12.5	UP teknikleri	234
12.5.1	Gazlı atıkların arıtılmasına yönelik teknolojiler	234
12.5.2	Atık suyun termal arıtımı	235
12.5.3	Atık suyun biyolojik arıtımı	236
12.6	ESBR teknikleri	237
12.6.1	Depolama	238
12.7	Viskon lif teknikleri	239
12.7.1	Eğirme tezgahlarının muhafazası	239
12.7.2	Yoğunlaştırma yoluyla CS ₂ 'nin geri kazanılması	240
12.7.3	Aktif karbon üzerinde adsorpsiyon yoluyla CS ₂ geri kazanımı	241
12.7.4	H ₂ SO ₄ ile kükürt giderme – üretim	243
12.7.5	Lif çekim banyolarından sülfat geri kazanımı	245
12.7.6	ZnSO ₄ içeren atık su akımlarının arıtılması	246
12.7.7	Anaerobik sülfat indirgeme	247
12.7.8	Tehlikeli olmayan atıkların arıtılması	248
12.7.9	Biyolojik atık su arıtma	249
13	MEVCUT EN İYİ TEKNİKLER	251
13.1	Genel MET	254
13.2	Poliolenlerin üretimi için MET	258
13.3	Polistiren üretimi için MET	262
13.4	PVC üretimi için MET	266
13.5	Doymamış polyester üretimi için MET	269
13.6	ESBR üretimi için MET	270
13.7	Bütadien içeren çözeltiyle polimerize edilmiş kauçuklar için MET..	272
13.8	Poliamid üretimi için MET	273
13.9	Polietilen tereftalat liflerinin üretimi için MET	274
13.10	Viskon lif üretimi için MET	275
14	GELİŞTİRİLMEKTE OLAN TEKNİKLER	277
14.1	Viskon lif üretiminde H ₂ SO ₄ geri kazanımına yönelik katalitik ısı yenilemeli proses	277
15	SON DEĞERLENDİRMELER	279
	REFERANSLAR	281
	TERİMLER SÖZLÜĞÜ	283
	EKLER	289

Şekiller listesi

Şekil 1.1: Polimerlerin temel yapıları	1
Şekil 1.2: Lineer AB kopolimerlerinin kimyasal bileşimi..	2
Şekil 1.3: Bir asılı kopolimerin bileşimi	2
Şekil 1.4: İki farklı polietilen numunesinin normalleştirilmiş molar kütle dağılım eğrileri	3
Şekil 1.5: 2003'te polimerlerin ana kullanım alanları	5
Şekil 1.6: Termoplastik polimerlerin sınıflandırılması	7
Şekil 1.7: Çelik ve alüminyumla kıyasla polimer üretimindeki büyüme	9
Şekil 1.8: AB-15'te kişi başına yıllık polimer tüketimi	9
Şekil 1.9: Emtia polimerleri (örn. polipropilen) için marjların gelişimi ve eğilimi	12
Şekil 1.10: Mühendislik plastikleri için marjların gelişimi (örn. PBT, POM ve PA)	13
Şekil 1.11: İspanyol kimya sanayi GSYİH'sinde payı	18
Şekil 2.1: Genel üretim şeması	21
Şekil 2.2: Bir çift bağın açılmasıyla polimerizasyon (örn. etilen)	23
Şekil 2.3: Homopolimerizasyonun enerji eğrisi	24
Şekil 2.4: Bir polikondenzasyon reaksiyonunun şematik görünümü	25
Şekil 2.5: Bir poliadisyon reaksiyonunun şematik görünümü	26
Şekil 3.1: LDPE moleküler yapısı	32
Şekil 3.2: HDPE moleküler yapısı	33
Şekil 3.3: HDPE molar kütle dağılımları	33
Şekil 3.4: LLDPE moleküler yapısı	34
Şekil 3.5: Polipropilenin temel birimi	34
Şekil 3.6: Polipropilenin moleküler yapıları	35
Şekil 3.7: LDPE üretimini gösteren akış şeması	40
Şekil 3.8: Bir HDPE STR'nin akış şeması	45
Şekil 3.9: Bir HDPE döngüsünün akış şeması	47
Şekil 3.10: HDPE gaz fazı prosesini gösteren akış şeması	48
Şekil 3.11: HDPE süspansiyon/gaz fazı sürecini gösteren akış şeması	49
Şekil 3.12: LLDPE çözülme prosesini gösteren akış şeması	51
Şekil 3.13: Geleneksel süspansiyon ('bulamaç') sürecini gösteren genel akış şeması	54
Şekil 3.14: Spheripol polipropilen prosesinin akış şeması	55
Şekil 3.15: Polipropilen akışkan yataklı gaz fazı prosesinin akış şeması	58
Şekil 3.16: Polipropilen dikey reaktör gaz fazı prosesinin akış şeması	59
Şekil 3.17: Polipropilen yatay reaktör gaz fazı prosesinin akış şeması	60
Şekil 3.18: Bu bölümdeki emisyon ve tüketim verileri için yorum şeması	61
Şekil 4.1: Polistirenin moleküler yapısı	69
Şekil 4.2: Darbeye yüksek dirençli polistirenin moleküler yapısı	70
Şekil 4.3: Polistiren işleminde zincir yayılımı	73
Şekil 4.4: GPPS sürecini gösteren akış şeması	75
Şekil 4.5: HIPS sürecini gösteren akış şeması	79
Şekil 4.6: EPS sürecini gösteren akış şeması	81
Şekil 5.1: Bir S-PVC prosesinin akış şeması	96
Şekil 5.2: Bir E-PVC prosesinin akış şeması	97
Şekil 6.1: Doymamış polyester reçinesi üretiminde basit yoğunlaşma reaksiyonu şeması	105
Şekil 6.2: UP üretim sürecinin akış şeması	109
Şekil 7.1: Sentetik kauçukların üretimdeki payı	119
Şekil 7.2: ESBR'nin ana uygulamaları	121
Şekil 7.3: ESBR üretim sürecinin akış şeması	122
Şekil 8.1: Temel akış şeması – çözelti polimerizasyonu	131
Şekil 9.1: AB tipi poliamidlerin temel reaksiyonu	137
Şekil 9.2: AA-BB tipi poliamidlerin temel reaksiyonu	138
Şekil 9.3: Poliamidlerin ana uygulamaları	138
Şekil 9.4: Sürekli PA 6 prosesinin akış şeması	140
Şekil 9.5: Süreksiz PA 6 prosesinin akış şeması	141
Şekil 9.6: PA 66 üretimi için tuz deriştirme prosesinin akış şeması	143
Şekil 9.7: Sürekli PA 66 prosesinin akış şeması	144
Şekil 9.8: Kesikli PA 66 polikondenzasyon prosesinin akış şeması	146
Şekil 9.9: Tekstil iplikleri için eğirme prosesinin akış şeması	148
Şekil 9.10: Teknik iplikler için eğirme prosesinin akış şeması	149
Şekil 9.11: Kesikli liflerin işlenmesinin akış şeması	150
Şekil 9.12: BCF ipliklerinin işlenmesine ilişkin akış şeması	150
Şekil 10.1: Etilen glikolün tereftalik asit ile temel reaksiyonu	159

Şekil 10.2: PET DMT prosesinin akış şeması	162
Şekil 10.3: PET TPA prosesinin akış şeması	162
Şekil 10.4: Sürekli katı hal polimerizasyonunun akış diyagramı	164
Şekil 10.5: Kesikli katı hal prosesinin şematik görünümü	165
Şekil 10.6: DMT-BPU prosesinin akış şeması	166
Şekil 10.7: Eğirme talaşlarının üretiminin akış şeması	167
Şekil 10.8: Kesikli liflerin eğrilmesinin akış şeması	168
Şekil 10.9: Kesikli liflerin bitirme işleminin akış şeması	168
Şekil 10.10: Filament iplik üretiminin akış şeması	169
Şekil 11.1: Viskon lif üretim sürecinin akış şeması	175
Şekil 11.2: Liyosel prosesinin akış şeması	180
Şekil 12.1: Bir dişli pompanın şematik görünümü	203
Şekil 12.2: Viskon lif üretiminde CS ₂ yoğunlaştırmanın şematik görünümü	240
Şekil 12.3: Biyolojik atık su arıtmanın şematik görünümü	249
Şekil 14.1: Çift katalizli desülfürizasyon ve H ₂ SO ₄ üretimi	277

Tablolar listesi

Tablo 1.1: 2001, 2002 ve 2003 için Batı Avrupa termoplastik ve termoset tüketimi	10
Tablo 1.2: Ülkelere, yeni Üye Devletlere ve yeni katılım ülkelerine göre plastik işleyici tüketimi, 2003	11
Tablo 1.3: Plastik türüne göre Yeni Üye Devletlerde ve katılım ülkelerinde polimer tüketimi	11
Tablo 1.4: 1993 - 1999 arası hammadde maliyetleri	12
Tablo 1.5: AB-25 + Norveç + İsviçre için emtia üretimi	12
Tablo 1.6: Batı Avrupa için 2003 yılında ticari plastik üretim kapasitesi	13
Tablo 1.7: 1998 yılında Alman polimer endüstrisinin yapılanması	14
Tablo 1.8: 2003 yılında Alman emtia polimer üretimi	14
Tablo 1.9: Alman emtia polimeri üreticilerinin sayısı	15
Tablo 1.10: 2000 yılında Fransız polimer üretim endüstrisinin anahtar ekonomik rakamları	16
Tablo 1.11: 2000 yılı için Fransız polimer endüstrisinden temel veriler	17
Tablo 1.12: 2002 yılı için İspanyol polimer endüstrisinden üretim verileri	19
Tablo 1.13: Belçika ana polimer üretim verileri (2003'teki kapasiteler)	20
Tablo 2.1: Basamaklı büyüme reaksiyonunda polimerizasyon düzeyinin dönüşüm oranına bağlılığı	25
Tablo 2.2: Bazı polimerler için ürün – proses matrisi	30
Tablo 3.1: Polietilen tüketiminin büyümesi	31
Tablo 3.2: 2001 yılında Batı Avrupa'daki başlıca polietilen üretim tesisleri	32
Tablo 3.3: 2000 – 2002 arasında Batı Avrupa polipropilen üretimi	34
Tablo 3.4: LDPE teknik parametreleri	42
Tablo 3.5: HDPE prosesine genel bakış	43
Tablo 3.6: HDPE teknik parametreleri	50
Tablo 3.7: LLDPE teknik parametreleri	51
Tablo 3.8: PP'nin teknik parametreleri	60
Tablo 3.9: LDPE tesislerinin emisyon ve tüketim verileri	62
Tablo 3.10: Ton EVA kopolimeri başına emisyon ve tüketim verileri	63
Tablo 3.11: HDPE tesislerinin emisyon ve tüketim verileri	64
Tablo 3.12: Almanya'daki HDPE tesislerinin emisyon verileri	64
Tablo 3.13: LLDPE tesislerinin emisyon ve tüketim verileri	65
Tablo 3.14: Polietilen üretiminin ekonomik parametreleri	67
Tablo 4.1: Dünya çapında polistiren kullanımının Mt/yıl cinsinden gelişimi	69
Tablo 4.2: 2000 yılında AB-15'teki PS (GPPS + HIPS) üreticileri	71
Tablo 4.3: 2000 yılında AB-15'teki EPS üreticileri	71
Tablo 4.4: GPPS'nin teknik parametreleri	76
Tablo 4.5: GPPS sürecinin özeti	77
Tablo 4.6: HIPS'nin teknik parametreleri	79
Tablo 4.7: HIPS sürecinin özeti	80
Tablo 4.8: EPS'nin teknik parametreleri	82
Tablo 4.9: EPS sürecinin özeti	83
Tablo 4.10: GPPS tesislerinin ton ürün başına emisyon ve tüketim verileri	84
Tablo 4.11: GPPS sürecindeki emisyon kaynakları	85
Tablo 4.12: HIPS tesislerinin ton ürün başına emisyon ve tüketim verileri	86
Tablo 4.13: HIPS sürecindeki emisyon kaynakları	87
Tablo 4.14: EPS tesislerinin ton ürün başına emisyon ve tüketim verileri	88
Tablo 4.15: EPS sürecindeki emisyon kaynakları	89
Tablo 5.1: Batı Avrupa'da PVC üretimi	92
Tablo 5.2: 1999 yılı için Avrupa üretim tesisleri ve kiloton cinsinden kapasiteleri	93
Tablo 5.3: E-PVC proseslerinin tipik özellikleri	98
Tablo 5.4: OSPAR ve ECVN'e göre VCM emisyonları	101
Tablo 5.5: ECVN tarafından sunulan g/ton cinsinden S-PVC emisyon verileri	102
Tablo 5.6: Alman S-PVC referans tesislerinden kaynaklanan toz ve VCM emisyonları	102
Tablo 5.7: ECVN tarafından sunulan g/ton cinsinden E-PVC emisyon verileri	102
Tablo 5.8: Alman E-PVC referans tesislerinden kaynaklanan toz ve VCM emisyonları	103
Tablo 5.9: PVC proseslerinin tipik enerji tüketimi	103
Tablo 5.10: S-PVC tesisinin tüketim verileri	103
Tablo 5.11: Farklı kaynakların VCM emisyonları	103
Tablo 5.12: S-PVC tesisinden suya salınan emisyonlar	104
Tablo 6.1: 2000 - 2002 arası Batı Avrupa UP üretimi	106
Tablo 6.2: Avrupa'da UP üretim tesisleri	106
Tablo 6.3: UP üretim süreçlerine hammadde genel bakışı	107
Tablo 6.4: Mevcut azami emisyon ve tüketim seviyeleri	115
Tablo 6.5: Emisyon ve tüketim seviyeleri için endüstri iyi uygulama değerleri	116
Tablo 6.6: UP tesisleri için enerji ve su tüketimi verileri	117

Tablo 6.7: UP tesisleri için emisyon verileri	117
Tablo 7.1: Avrupa ESRB üreticileri, yerleri ve kapasiteleri	120
Tablo 7.2: ESRB sürecinin teknik parametreleri	125
Tablo 7.3: ESRB tesislerinin gelen emisyon ve tüketim verileri (ton ürün başına)	126
Tablo 8.1: Başlıca sentetik kauçuk türlerinin üretim hacmindeki payı	127
Tablo 8.2: Avrupa'da çözelti kauçuk üreten 15 fabrikanın firmaları ve kapasiteleri	128
Tablo 8.3: Tipik çözelti tesisleri için teknik parametreler	135
Tablo 8.4: AB içindeki 16 tesisten bildirilen emisyon seviyeleri	136
Tablo 9.1: 2000 - 2002 arasında Batı Avrupa poliamid üretimi	138
Tablo 9.2: Poliamid üretiminden kaynaklanan atık su verileri	152
Tablo 9.3: Poliamid üretim süreçlerinden kaynaklanan emisyonlar ve tüketimler	154
Tablo 9.4: Poliamid işlemeden kaynaklanan emisyonlar ve tüketimler	155
Tablo 9.5: Sürekli PA6 üretim sürecinden emisyon ve tüketim verileri	156
Tablo 9.6: Kesikli PA6 üretim sürecinin emisyon ve tüketim verileri	156
Tablo 9.7: Sürekli PA66 üretim sürecinin emisyon ve tüketim verileri	156
Tablo 9.8: Kesikli PA66 üretim sürecinin emisyon ve tüketim verileri	157
Tablo 9.9: Tekstil ipliği sürecinin emisyon ve tüketim verileri	157
Tablo 9.10: BCF PA iplikleri ve kesikli lif proseslerinin emisyon ve tüketim verileri	158
Tablo 10.1: 2000 - 2002 arasında Avrupa PET üretimi	159
Tablo 10.2: Kondenzasyon sonrası sürekli katı hal işleminin teknik parametreleri	164
Tablo 10.3: Kondenzasyon sonrası kesikli katı hal işleminin teknik parametreleri	165
Tablo 10.4: PET üretim proseslerinin emisyon ve tüketim verileri	170
Tablo 10.5: Kondenzasyon sonrası proseslerin emisyon ve tüketim verileri	171
Tablo 10.6: PET işleme tekniklerinin emisyon ve tüketim verileri	171
Tablo 11.1: Viskon kesikli lif üretimi için emisyon ve tüketim verileri	181
Tablo 11.2: Viskon filament iplik üretimi için emisyon ve tüketim verileri	182
Tablo 12.1: Bu bölümde açıklanan her bir teknik için bilgi dökümü	183
Tablo 12.2: Teçhizat tasarımında maliyet faktörleri	192
Tablo 12.3: Yeni pompa uygulanmasının mali boyutu	192
Tablo 12.4: UOB arıtma tekniklerinin etkinliği ve çapraz medya etkileri	198
Tablo 12.5: Farklı büyüklükteki kojenerasyon sistemlerinin enerji verimliliği	202
Tablo 12.6: Genelleşmiş bir sistem ve pigleme boru hattı sistemi için maliyet karşılaştırılması	207
Tablo 12.7: Buharlaştırma teçhizatı kullanılarak ve kullanılmadan EVA kopolimerinde monomer içeriği	217
Tablo 12.8: Buharsızlaştırma ekstrüzyonu kullanılarak (B) ve kullanılmadan (A) ton homopolimer ürün (2 MFI) başına işletme maliyetleri	217
Tablo 12.9: PS süreçlerinde emisyon azaltma teknikleri için derecelendirme şeması	222
Tablo 12.10: GPPS proseslerinde kullanılan teknikler	222
Tablo 12.11: HIPS proseslerinde kullanılan teknikler	223
Tablo 12.12: EPS proseslerinde kullanılan teknikler	224
Tablo 12.13: ESRB proseslerinde kullanılan teknikler	237
Tablo 13.1: Farklı polimerler için bu bölümde açıklanan MET'lerin nasıl birlikte kullanılacağı	253
Tablo 13.2: LDPE üretimi için MET ile ilişkili emisyon ve tüketim seviyeleri (MET İES)	259
Tablo 13.3: LDPE kopolimerlerinin üretimi için MET ile ilişkili emisyon ve tüketim seviyeleri (MET İES).	260
Tablo 13.4: HDPE üretimi için MET ile ilişkili emisyon ve tüketim seviyeleri (MET İES)	260
Tablo 13.5: LLDPE üretimi için MET ile ilişkili emisyon ve tüketim seviyeleri (MET İES)	261
Tablo 13.6: GPPS üretimi için MET ile ilişkili emisyon ve tüketim seviyeleri (MET İES)	263
Tablo 13.7: HIPS üretimi için MET ile ilişkili emisyon ve tüketim seviyeleri (MET İES)	264
Tablo 13.8: EPS üretimi için MET ile ilişkili emisyon ve tüketim seviyeleri (MET İES)	265
Tablo 13.9: PVC üretimi için MET ile ilişkili emisyon ve tüketim seviyeleri	268
Tablo 13.10: Görüş ayrılığı – MET teknikleriyle ilişkili VCM emisyonları	268
Tablo 13.11: UP üretimi için MET ile ilişkili emisyon ve tüketim seviyeleri	269
Tablo 13.12: Ton ürün başına ESRB üretimi için MET ile ilişkili emisyon ve tüketim seviyeleri	271
Tablo 13.13: Viskon kesikli lif üretimi için MET ile ilişkili emisyon ve tüketim seviyeleri	276
Tablo 15.1: Bu doküman için çalışmanın zamanlaması	279

KAPSAM

EKÖK Direktifi'nin Ek I'inde, Direktifin 1. Maddesinde atıfta bulunulan endüstriyel faaliyet kategorileri tanımlanmıştır. Ek I'in 4. Bölümü kimya endüstrisini ele almaktadır. Bu doküman, endüstriyel ölçekteki tesislerde polimerik malzemelerin üretimine odaklanmaktadır. Spesifik olarak, bu doküman, EKÖK Direktifinin Ek I'inden aşağıdaki bölümlerin bazı kısımlarını ele almaktadır:

4.1. Aşağıdakiler gibi temel organik kimyasalların üretildiği kimyasal tesisler:

(a) temel plastik malzemeler (polimerler, sentetik lifler ve selüloz bazlı lifler)

(b) sentetik kauçuk

(c) alkoller, aldehitler, ketonlar, karbosiklik asitler, esterler, asetatlar, eterler, peroksitler, epoksi reçineler gibi oksijen içeren hidrokarbonlar

Kapsamın içinde yer alan üretilen madde çeşitliliği devasa boyuttadır. Bu nedenle, bu doküman, üretim hacmine ve üretimlerinin potansiyel çevresel etkilerine göre seçilen polimerlerin üretimiyle birlikte verilerin mevcudiyetini açıklar, tipik bir tesiste genel olarak bulunan altyapının yanı sıra çevreyi ilgilendiren birim prosesler ve birim işlemleri ele alır. Bu dokümanın 'yeşil kimyaya' ilişkin kimyasal kılavuzların yerini alma amacı veya niteliği yoktur. Yalnızca proses tasarımının erken aşamaları için genel rehberlik sağlayıp, büyük ölçüde proses değişiklikleri, tesis işletim ve bakımı ve özellikle kaçınılmaz atık akımlarının üzerinde durur.

Son ürün üretimine yönelik olarak polimerlerin ilave işlenmesi bu dokümanın kapsamına dahil değildir. Bununla birlikte, teknik olarak polimerin üretimine bağlı olduklarında ve aynı sahada gerçekleştirildiklerinde, buna ek olarak tesisin çevresel etkisi üzerinde rol oynadıklarında, lif üretimi veya bileştirme gibi işleme teknikleri dahil edilir.

Atık gazın ve atık suyun arıtılması da sektöre özel koşulların gerektirdiği durumlara yönelik olarak bu dokümanda yer alan bir konudur. Ancak arıtma tekniklerinin ayrı teknik açıklamalarından ziyade, polimer sektörlerinde uygulanabilirlik ve performansa odaklanılmaktadır. Bu bağlamda, okuyucu faydalı bilgilere 'Kimyasal sektöründe yaygın atık su ve atık gaz arıtma/yönetim sistemleri' konulu MET-Ref'lerden ulaşabilir.

1 POLİMER ÜRETİMİ HAKKINDA GENEL BİLGİLER

[1, APME, 2002, 16, Stuttgart-Üniversitesi, 2000]

Bu dokümanda kullanılan özel terimler ve kısaltmaların en önemlileri, sonda yer alan terimler sözlüğünde bulunabilir.

1.1 Tanım

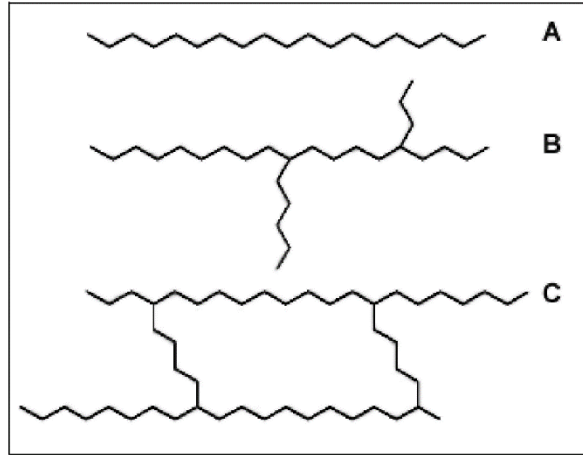
Yunanca 'poli' (çok) ve 'meros' (parça) sözcüklerinden türetilmiş bir terim olan polimer, ortak yapı ilkesine sahip bir kimyasal ürünler grubunu ifade eder. Çok sayıda daha küçük tekrarlayan yapısal birimlerden meydana gelen, makromoleküller adı verilen uzun zincirli moleküllerden oluşurlar. Az sayıda monomerden oluşan moleküllere genellikle "birkaç parça" anlamına gelen "oligomerler" denir.

Farklı polimer türleri şöyle sıralanabilir: doğal polimerler (örneğin yün, ipek, ahşap, pamuk), yarı sentetik polimerler (kimyasal olarak değiştirilmiş doğal polimerler, örneğin kazein plastikler, selüloz plastikler) ve sentetik polimerler [27, TWGComments, 2004].

Çoğunlukla büyük hacimli organik ürünler grubuna ait olan monomerler, günümüzde genellikle petrokimyasal hammaddelerden (ham petrol veya gaz) üretilmektedir. Buna istisnalar, pamuk veya ağaç liflerinden üretilen selülozik malzemeler veya yenilenebilir hammaddelerden üretilen biyobozunur ürünlerdir.

1.2 Yapı

Makromoleküller doğrusal (lineer) veya dallanmış (yan zincirler içeren), ve bir zinciri diğerine bağlayacak şekilde çapraz bağlı olabilir. Bu üç tip makromolekülün örnekleri Şekil 1.1'de gösterilmiştir.



Şekil 1.1: Polimerlerin temel yapıları

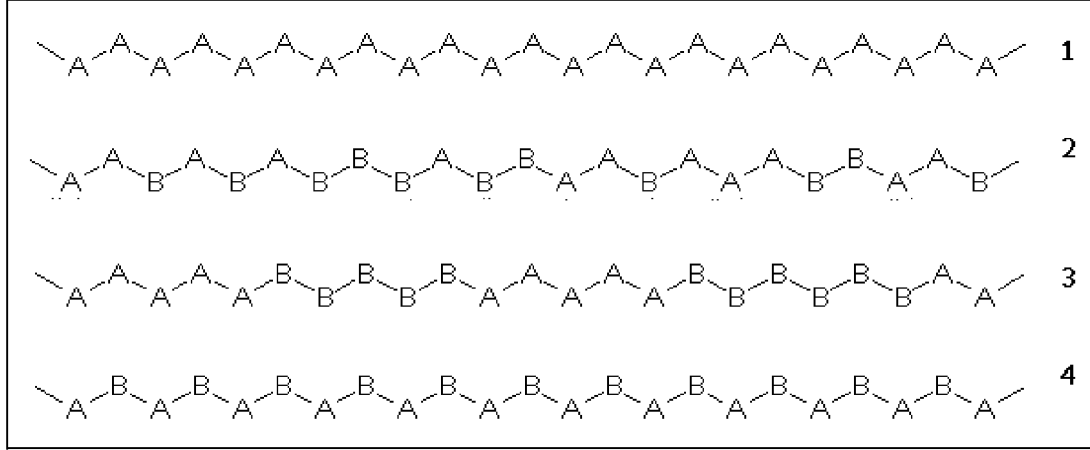
- A) doğrusal (lineer) polimer
- B) dallanmış polimer
- C) çapraz bağlı polimer

1. Bölüm

Polimerler, tek tip monomerden (homopolimer) veya farklı tiplerden (kopolimer) oluşabilir. İki farklı monomerden (örn. A ve B) oluşan bir lineer kopolimerin durumunda, farklı monomerler üç farklı şekilde yapılanabilir:

- rastgele kopolimer: polimerdeki iki farklı monomerin yapılanmasında düzenlilik yoktur
- blok kopolimer: saf B oligomer blokları ile dönüşümlü saf A oligomer blokları
- almalı kopolimer: A ve B monomerleri polimerin bileşimi içinde değişir.

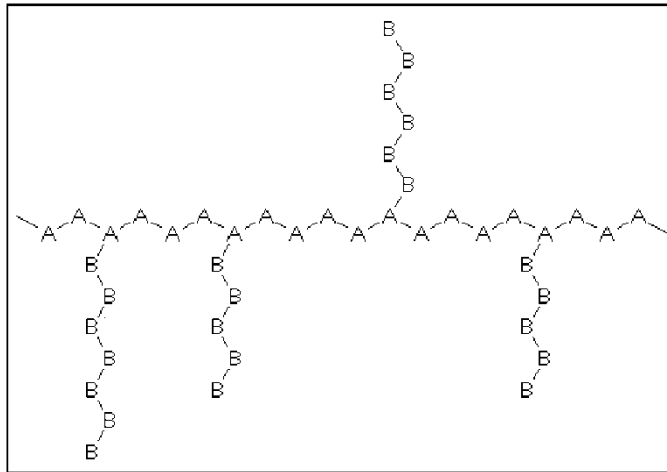
Bir kopolimerdeki farklı monomerlerin bileşimi ve yapılanması, fiziko-kimyasal özellikleri ciddi şekilde etkiler. Şekil 1.2, bir lineer homopolimerin yapısını ve yukarıda bahsedilen üç tip lineer kopolimeri gösterir.



Şekil 1.2: Lineer AB kopolimerlerinin kimyasal bileşimi..

- 1) homopolimer
- 2) rastgele kopolimer
- 3) blok kopolimer
- 4) almalı kopolimer

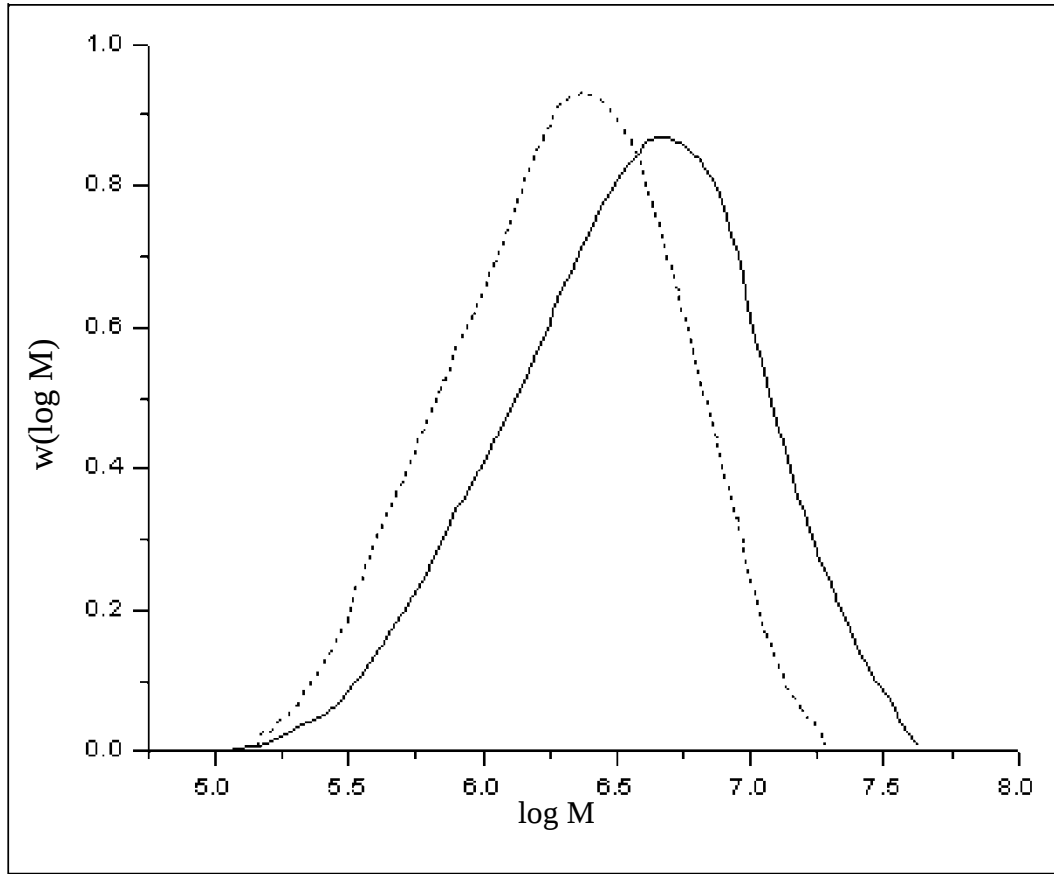
Lineer kopolimerlerin yanı sıra, yan zincirlerin (monomer B'den oluşan) mevcut bir homopolimerik ana zincire (monomer A'dan oluşan) aşılanmasıyla dallanmış kopolimerler üretilir (Şekil 1.3).



Şekil 1.3: Bir asılı kopolimerin bileşimi

Polimerizasyon reaksiyonları istatistiğe dayalı işlemlerdir. Bu nedenle, DNA gibi bazı doğal polimerlerden farklı olarak, sentetik polimerler üretim süreçlerinde yer alan reaksiyon

mekanizmaları nedeniyle her zaman belirli bir molar kütle dağılımı gösterir ve farklı bir moleküler ağırlık göstermez. Sentetik polimerlerin molar kütlesi bin g/mol'den birkaç milyon g/mol'e kadar değişebilir. Örnek olarak, Şekil 1.4, iki farklı polietilen numunesinin normalleştirilmiş molar kütle dağılımı (MMD) eğrilerini göstermektedir.



Şekil 1.4: İki farklı polietilen numunesinin normalleştirilmiş molar kütle dağılım eğrileri [29, M. Parth ve diğ., 2003]

Molar kütle ve kimyasal bileşimin yanı sıra, bir polimerik malzemenin özellikleri MMD'nin şeklinden etkilenebilir. Şekil 1.4'teki numunelerin her ikisi de unimodal MMD göstermektedir, ancak bir takım özel mekanik özelliklerin elde edilmesi için bazı durumlarda doğal kauçuk (NR) benzeri doğal polimerlerde olduğu gibi bimodal veya multimodal MMD'li polimerler üretmek gerekir. Bu, birbirini takip eden iki polimerizasyon adımıyla başarılabılır.

1.3 Özellikler

1.3.1 Genel özellikler

Yapılanmanın altında yatan ilke, üretilen polimerlerde geniş bir özellik ve özellik kombinasyonu yelpazesine izin verecek kadar esnektir. Nesne, lif veya film şeklindeki polimerler;

- sert veya esnek
- şeffaf, yarı saydam veya opak
- sert veya yumuşak
- hava koşullarına dayanıklı veya bozunabilir
- yüksek veya düşük sıcaklığa dayanıklı olabilir.

Ayrıca dolgu maddeleri ile birleştirilebilir, başka ürünlerle karıştırılarak kompozitler veya başka polimerle karıştırılarak polimer harmanları oluşturabilirler.

Bir polimer genellikle herhangi bir uygulama alanında kullanılabilecek tek malzeme değildir. Alternatif malzemeler mevcuttur ve polimerlerin rekabetçi bir pazarda başarılı olması gerekir. Polimerler çok sayıda uygulamada sıklıkla aşağıdakiler gibi avantajlar sunar:

- ağırlıkta azalma ve buna bağlı olarak nakliye ve yakıt tasarrufu
- kablolama, anahtarlar, fişler, elektrikli aletler ve elektronik için uygun elektriksel yalıtım özellikleri
- paketlenme, aydınlatma ve mercek uygulamaları için uygun optik şeffaflık
- sıhhi tesisat, sulama, yağmurluk ve spor malzemeleri için önemli olan korozyon direnci
- kimyasallara, mantarlara ve küflenmeye karşı direnç
- karmaşık şekilleri mümkün kılan işleme kolaylığı
- alternatif çözümlere göre maliyetten tasarruf.

1.3.2 Termal özellikler

Maddeler genellikle katı, sıvı ve gaz olmak üzere üç olası fiziksel halde mevcuttur. Ancak polimer materyal için durum biraz daha karmaşıktır. Örneğin, çoğu polimer kaynamadan önce, çapraz bağlı polimerler erimeden önce ayrışır.

Temel termal özelliklerine göre dört farklı polimer türü karşımıza çıkar.

1.3.2.1 Termoplastikler

Termoplastikler, oda sıcaklığında sert sayılabilecek ve ısı ile eritilebilen polimerik malzemelerdir.

1.3.2.2 Termosetler

Termosetler de oda sıcaklığında serttir, ancak moleküler yapılarındaki çapraz bağlar nedeniyle eritilemezler.

1.3.2.3 Kauçuklar veya elastomerler

Kauçuklar oda sıcaklığında esnektir. Büyük çoğunluğu amorf materyal olup erime noktasına sahip değildir. Bunun yerine oda sıcaklığının çok altında olan bir cam geçişimi noktaları vardır. Bu cam geçişimi sıcaklığının altında serttirler.

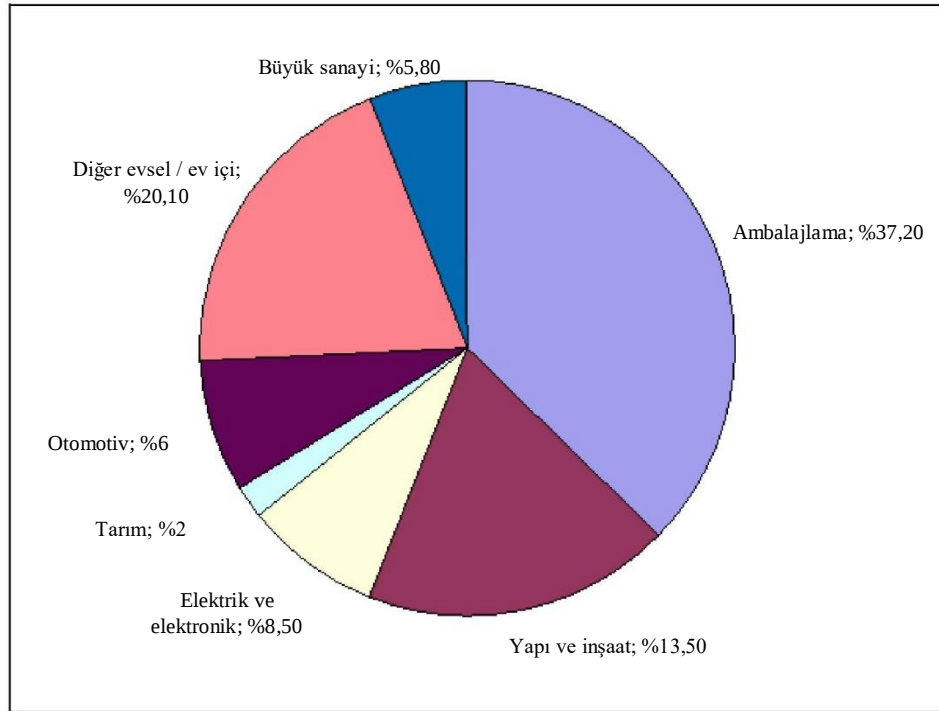
1.3.2.4 Termoplastik elastomerler

Termoplastik elastomerler, esnek olan ve oda sıcaklığında vulkanize kauçuklara benzer özellikler gösteren, ancak ısı ile yumuşatılabilen veya eritilebilen blok kopolimerler veya polimer karışımlarıdır. Bu işlem tersine çevrilebilir, böylece ürünler yeniden işlenebilir ve yeniden şekillendirilebilir.

1.4 Başlıca kullanım alanları

1.4.1 Uygulama alanları

Polimerik malzemeler, plastik poşetler gibi basit ev eşyalarının yanı sıra gelişmiş optik veya elektronik bileşenlerde veya tıbbi uygulamalarda kullanılmaktadır. Batı Avrupa için ana uygulama alanları Şekil 1.5'te gösterilmekte olup elastomerler ve selülozik lifler hakkında veri dahil değildir. 2003 yılı için Batı Avrupa'da tüketilen toplam termoplastik ve termoset miktarı 48788 kilotondu.



Şekil 1.5: 2003'te polimerlerin ana kullanım alanları

1.4.2 İşleme teknolojileri

Ham polimerleri istenen nihai ürünün şekline dönüştürmek üzere bir dizi işleme teknolojisi kullanılır. Normal koşullarda bu dönüştürme aşaması polimer peletlerin üretim yerinden tamamen ayrıdır. İşleme aşamasının kendisi, temelde aşağıdakiler gibi farklı teknolojilerin kullanıldığı bir fiziksel dönüşüm aşamasıdır:

- ekstrüzyon borular, profiller, levhalar ve kablo yalıtımı için
- enjeksiyon kalıplama şırınga gibi tıbbi ekipmanlar, makine parçaları, elektrik fişleri gibi farklı, genellikle çok karmaşık şekillere sahip ürünler; termoplastikler ve termosetler için
- üfleme kalıplama şişeler, kaplar ve filmler için
- eritmeli haddeleme filmler ve saclar için
- döner kalıplama büyük şekiller için
- çekmeli sıkma çubuklar, borular vb. için
- üflenmiş film termoplastikler için
- döküm filmi termoplastikler için
- kaplama farklı yüzeylerde ince katmanlar için
- presleme reçineler için
- eğirme lifler için
- aktarmalı kalıplama termosetler için
- basmalı kalıplama termosetler için
- vulkanizasyon kauçuklar için
- harmanlama genel olarak uygulanabilir tekniktir.

Genellikle, kauçuğun vulkanizasyonu, polietilenden yapılan belirli tip kablo izolasyonlarının proses içi çapraz bağlanması ve belirli reçinelerin yerinde polimerizasyonlarla işlenmesi dışında, bu işleme adımlarında kimyasal reaksiyonlar meydana gelmez. Bu tür özel işleme aşamaları literatürde tanımlanmaktadır [14, Winnacker-Kuechler, 1982].

1.5 Ana ürünler

1.5.1 Ham petrol bazlı polimerler

Farklı pazar gereksinimlerinin yol açtığı geniş polimer çeşitliliği aşağıdaki gibi gruplanabilir:

Aşağıdaki alt gruplardan meydana gelen, polimerin ana ve en görünür yapısal bileşen olduğu **yapısal malzemeler**:

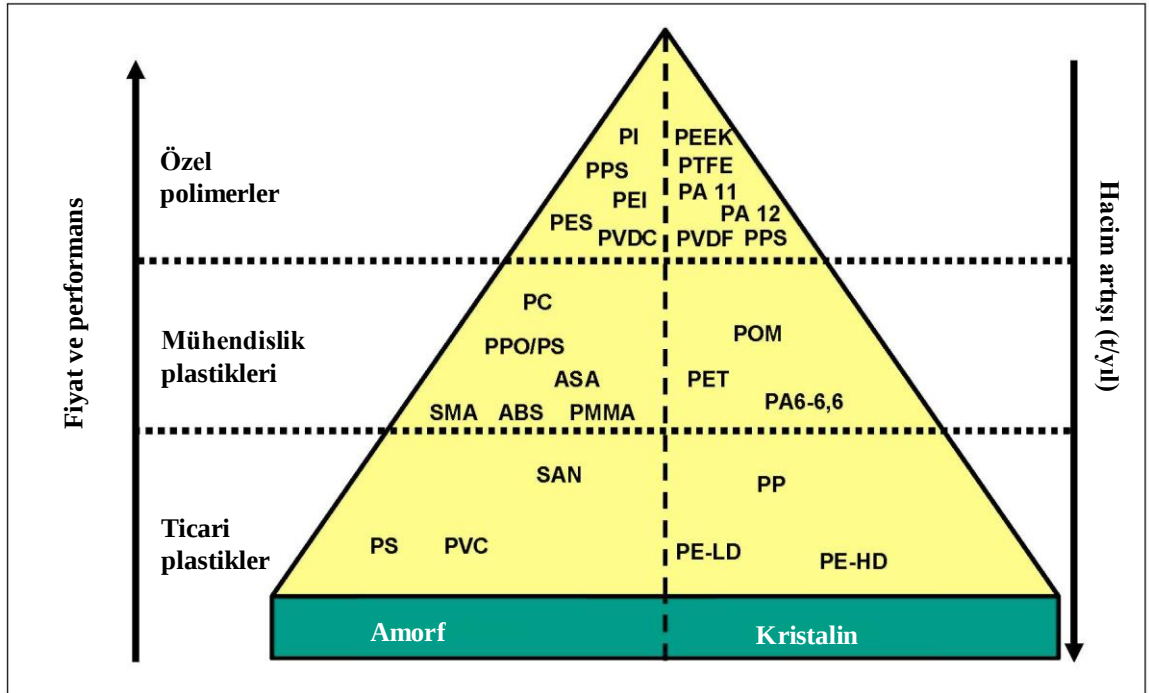
- emtia polimerleri (polietilen, polipropilen, polistiren, polivinil klorür, ESR, vb.). Bu tür polimerler, tüpler, filmler, profiller, kaplar, şişeler, levhalar, lastikler vb. geniş çaplı uygulamalar için nispeten düşük maliyetlerle yüksek miktarlarda kullanılır.
- mühendislik polimerleri ve özel kauçuklar (ABS, poliamidler, polyesterler, poliasetaller, polimetil metakrilatlar, EPDM, NBR, vb.). Bu tür polimerler, genellikle çok küçük parçalar (klipsler, valfler, özel makine parçaları, vb.) için özel gereksinimlere yönelik olarak, orta düzeyde maliyetlerle kullanılır.
- yüksek performanslı ürünler (poliimid, politetrafloroetilen, polisülfon, polieterketon, florlu ve silikon kauçuklar, vb.). Bu tür düşük hacimli ve yüksek fiyatlı malzemeler, yüksek sıcaklık, hava koşullarına veya çözücüye direnç, özel aşınma veya optik özellikler, kritik tıbbi uygulamalar için aşırı saflık vb. gibi uç gereksinimleri karşılamak için kullanılır.

- termoset polimerler (polyesterler, epoksiler, fenolikler ve alkid reçineleri), sıklıkla teknelerden fren balatalarına kadar çeşitli uygulamalarda lifli takviyeler için kaplama reçineleri ve bağlayıcılar olarak kullanılır.

Polimerlerin özel bir işleve ulaşmak üzere yardımcı olarak kullanıldığı **işlevsel malzemeler**. Genellikle aşağıdaki alt gruplarda sistemin genelinin küçük ve çoğunlukla görünmez bir parçasını oluştururlar:

- dağıtıcılar, deterjanlar, topaklaştırıcılar, koyulaştırıcılar, süper emiciler veya yapıştırıcılar ve yapıştırıcılar gibi emtia uygulamaları. Burada polivinil asetat, poliakrilik asit ve türevleri ve polivinil alkol bazlı büyük hacimli polimerler kullanılmaktadır.
- membranlar, optik fiberler, elektriksel iletkenliğe sahip ürünler ve ışık yayan ürünler gibi özel teknik uygulamalar. Bu kapsamda ağırlıklı olarak mekanik özellikler yerine işlevsellik ön planda olup, yüksek maliyetli malzemeler küçük miktarlarda kullanılır.

Termoplastik ürünlerin bir sınıflandırması (elastomerler ve ısıyla sertleşen reçineler hariç) Şekil 1.6'da gösterilmektedir.



Şekil 1.6: Termoplastik polimerlerin sınıflandırılması

Genel olarak, amorf polimerler düzensiz yapıya ve yumuşama noktasına sahip olup çoğu zaman şeffaftır; kristalin polimerler ise düzenli bir yapıya, yumuşama ve erime noktasına sahip olup çoğunlukla opaktır.

Ham petrol bazlı polimerler arasında poliolefinler (PE ve PP), polistiren (PS), polivinil klorür (PVC), polietilen tereftalat (PET), emülsiyonla polimerize edilmiş stiren bütadien kauçuk (ESBR), poliamidler (PA) ve doymamış polyester reçineleri (UP) olmak üzere yedi grup polimer, toplam polimer tüketiminin yaklaşık %80'ini oluşturur.

Her ürün grubu içinde, özel bir uygulama için optimize edilmiş (duruma özel yapılmış) çok çeşitli münferit ürün sınıfları bulunmaktadır.

Örneğin:

- Enjeksiyon kalıplama veya örneğin kutular ya da kaplar için iyi akış özelliklerine sahip PE

- Borular için çok iyi uzun vadeli kararlılığa sahip PE
- Otomobillerdeki benzin depoları için iyi üfleme özelliklerine sahip PE.

Belirtilen özel uygulamalar için birbirlerinin yerini alamazlar. Bazıları düşük moleküler ağırlığa, bazıları yüksek moleküler ağırlığa sahipken bazıları dar bir moleküler ağırlık dağılımına sahip olup diğerleri son derece geniş bir moleküler ağırlık dağılımı sunar. Nihai mekanik, akışbilimsel ve diğer fiziksel özellikler bu parametrelere bağlıdır.

1.5.2 Yenilenebilir kaynakları temel alan polimerler

Tarihte ilk polimerler yenilenebilir kaynaklardan üretilmiştir:

- selülozdan (pamuk) veya türevlerinden (selüloz asetat) yapılan lifler
- polipeptitlerden (yün) yapılan lifler
- selüloz asetatından yapılan plastikler
- ağaç reçinesinden yapılan kauçuk (poliizopren).

Bu ürünlerden bazıları (kauçuklar, viskon lifler) rekabetçi kalırken, diğerleri ise (özellikle termoplastik malzeme alanında) çoğunlukla ekonomik nedenler veya yetersiz özelliklerden, bazen de yüksek çevresel maliyetlerden dolayı bunu başaramadı.

Ahşap bazlı plastikler ('sentetik ahşap') geliştirmeye yönelik yeni girişimler, niş uygulamalarla (döşeme, tekneler, müzik aletleri için laminat) sınırlı kalmıştır.

Mısırdan türetilen ürünler (örn. polilaktik asit) ile nişasta ve petrokimyasal olarak üretilen polimerlerin karışım sistemleri, plastiklerde hammadde olarak yenilenebilir kaynakların kullanımı için yeni fırsatlar sunar.

Yenilenebilir hammaddeler genel olarak, otomobiller, gemiler ve yapı ve inşaat sektörü için inşaat malzemeleri gibi uzun ömürlü ürünler veya kompostlanabilir ambalajlar veya biyobozunur malç filmler gibi kısa ömürlü ürünler üretmek için kullanılabilir.

1.5.3 Biyobozunur polimerler

Biyobozunur malzeme piyasası niş uygulamalarla sınırlıdır. Çevresel nedenlerden dolayı emtia ürünlerinin ikame edilmesi gibi genellikle politik motivasyona sahip geçmiş hedefler, uzun yıllar boyunca bir dizi maliyetli endüstriyel gelişmeye yol açmıştır. Nihayetinde bunların bazılarının, elde edilen alternatiflerin özellikler, işlenebilirlik ve ekonomik yönden başarısızlığının yanı sıra bazen tanımlanmamış bir çevresel sonucun ortaya çıkması nedeniyle gerçeğe uygun olmadığı görülmüştür.

Bu polimer sınıfının Avrupa Birliği'ndeki üretimi şu anda kayda değer bir çevresel etki göstermediğinden, bu dokümanda açıklanmamışlardır.

Günümüzde biyobozunur ürünler, biyobozunurluğun teknik bir avantaj olarak kabul edildiği pazarlar için geliştirilmektedir, örneğin:

- tarımda malç filmi
- atık yönetimi için daha kolay kullanım ve eko-verimli faydalar sağlayabilen kompostlamaya yönelik çöp torbaları
- kağıt kaplama
- cenaze uygulamaları, hijyenik havlular dahil hijyen filmleri.

Biyobozunurluk, hammaddelerin kaynağına değil, kimyasal yapısına bağlıdır. Bu nedenle

piyasada hem yenilenebilir hem de sentetik kaynaklardan elde edilen malzemeler yer almaktadır. Selofan, nişasta ve polihidroksibütirat uzun yıllardır piyasada olmakla birlikte, son zamanlardaki gelişmeler polinin (L-laktit) yanı sıra eşpolyesterler gibi pek çok fosil bazlı biyobozunur polimeri de içermektedir.

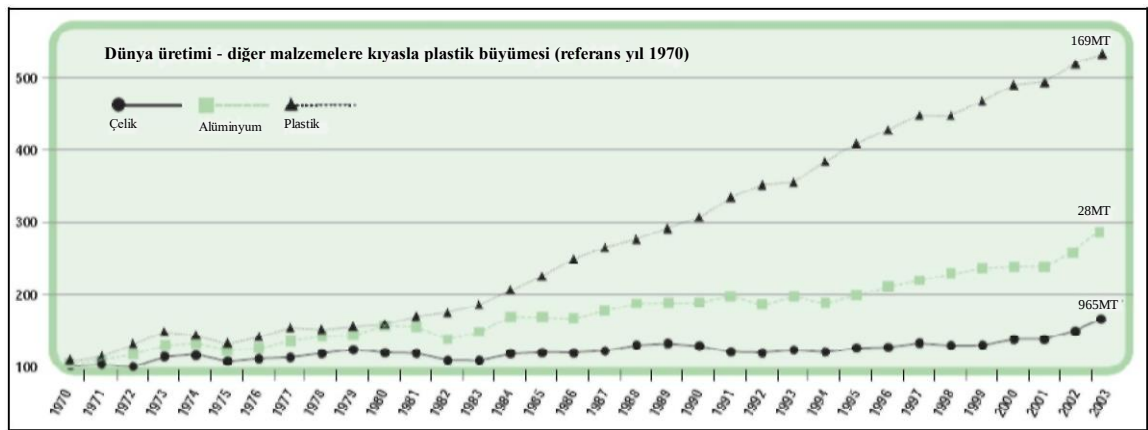
Organize kompostlamanın yasalarca bir geri dönüşüm aracı olarak tanınması ve bozulma davranışının standartlaştırılmış testi, bunların geliştirmesinde başarının önemli ön koşullarıdır.

Biyobozunurluk gerektiren pazar segmentinin toplam hacminin şu anda Batı Avrupa'da yaklaşık 50 - 200 kt/yıl olduğu tahmin edilmektedir. Gerçek tüketim, Chemical Economics Handbook – SRI International 2000'deki CEH Pazarlama Araştırması Raporuna göre yaklaşık 8 kt/yıl'dır.

1.6 Üretim ve pazar

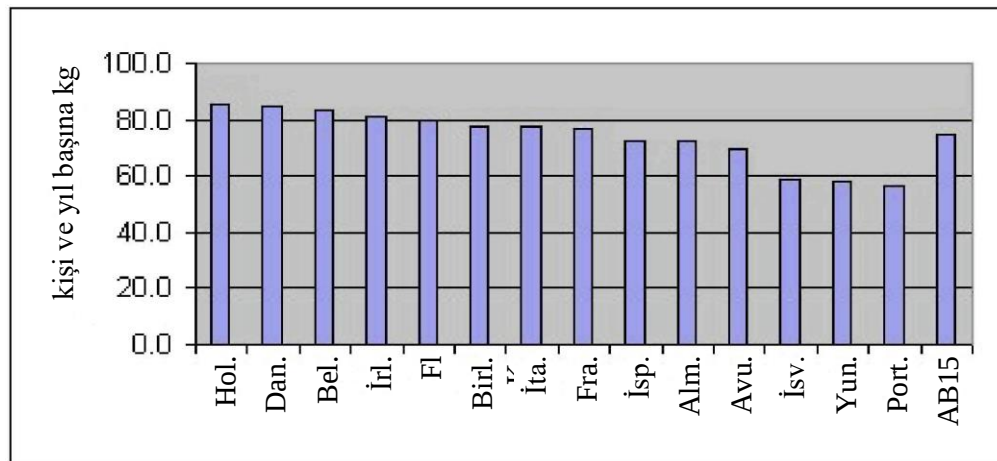
1.6.1 Genel

20 03'te dünya çapında yaklaşık 169 milyon ton plastik üretildi. Şekil 1.7, plastiğin çelik ve alüminyuma karşı büyümesini göstermektedir.



Şekil 1.7: Çelik ve alüminyuma kıyasla polimer üretimindeki büyüme

Ölçüt olarak tüketim/kişi/yıl toplamı alındığında, Batı Avrupa'da (AB-15) yapısal polimer tüketimine ilişkin bölgesel farklılıklar Şekil 1.8'de gösterildiği üzere hala oldukça yüksektir.



Şekil 1.8: AB-15'te kişi başına yıllık polimer tüketimi

Polimer endüstrisi genel olarak, polimer üreticileri, dönüştürücüleri ve makine üreticilerinden oluşmaktadır. AB-15'te yaklaşık 71200 kişi polimer üretiminde istihdam edilirken, makine

1. Bölüm

üreticileri ve dönüştürücülerin dahil olduğu daha geniş endüstri zinciri yaklaşık 1,4 milyon kişiyi istihdam etmektedir (2003).

AB-15'teki çoğunluğu çok uluslu olan yaklaşık 45 şirket, büyük hacimli termoplastik malzemeleri üreterek, polimerleri nihai kullanıma yönelik ürünlere dönüştüren yaklaşık 30000 küçük ve orta ölçekli şirkete satmaktadır.

Tablo 1.1, termoplastikler ve termosetler için AB-15 tüketim verilerini ve bunların nispi payını göstermektedir. Bu dokümanda ele alınan ürünler, genel termoplastik ve termoset tüketiminin yaklaşık %80'ini kapsar.

Ürün/yıllık kiloton	2001	2002	2003	2003'teki pay
LDPE/LLDPE	7758	7996	8062	% 16,5
HDPE	5047	5348	5430	% 11,1
Ara toplam PE	12805	13344	13492	% 27,6
PP	7247	7707	7879	% 16,1
PVC	5725	5748	5832	% 11,9
PET	3424	3678	3802	% 7,8
PS/EPS	3083	3118	3136	% 6,4
Poliamidler	1305	1330	1328	% 2,7
Diğer termoplastikler	530	556	594	% 1,2
ABS/SAN	792	788	803	% 1,6
Akrilikler	368	363	298	% 0,6
PMMA	302	317	327	% 0,7
Polikarbonatlar	411	446	471	% 1,0
asetaller	176	181	186	% 0,4
Termoplastikler ara toplam	36168	37576	38148	% 78,2
Amino	2664	2615	2630	% 5,4
Poliüretanlar	2493	2575	2672	% 5,5
Fenolikler	1001	976	980	% 2,0
Doymamış polyester	484	480	490	% 1,0
Alkid	357	360	370	% 0,8
Epoksi	400	397	398	% 0,8
Diğer termosetler	3120	3100	3100	% 6,3
Termosetler ara toplam	10519	10503	10640	% 21,8
Toplam	46648	48079	48788	% 100

Tablo 1.1: 2001, 2002 ve 2003 için Batı Avrupa termoplastik ve termoset tüketimi [38, Plastics_Europe, 2004]

Tablo 1.2, 2003 yılında termoplastikler ve termosetler için yeni Üye Devletler ile yeni katılım ülkelerinin tüketim verilerini göstermektedir.

Ülke	2003 Tüketimi (kiloton)
Kıbrıs	40
Çek Cumhuriyeti	710
Estonya	70
Macaristan	580
Letonya	50
Litvanya	90
Malta	20
Polonya	1730
Slovakya	250
Slovenya	180
Bulgaristan	260
Romanya	280
Toplam	4260

Tablo 1.2: Ülkelere, yeni Üye Devletlere ve yeni katılım ülkelerine göre plastik işleyici tüketimi, 2003
[38, Plastics_Europe, 2004].

Tablo 1.3, plastik türüne göre yeni Üye Devletlerin ve katılım ülkelerinin toplam Avrupa tüketimindeki payını göstermektedir:

Ürün	Miktar (kiloton)	Pay
HDPE	550	% 13
LDPE	760	% 18
PP	780	% 18
PVC	800	% 19
EPS	140	% 3
PET	300	% 7
PS	390	% 9
Diğerleri	540	% 13

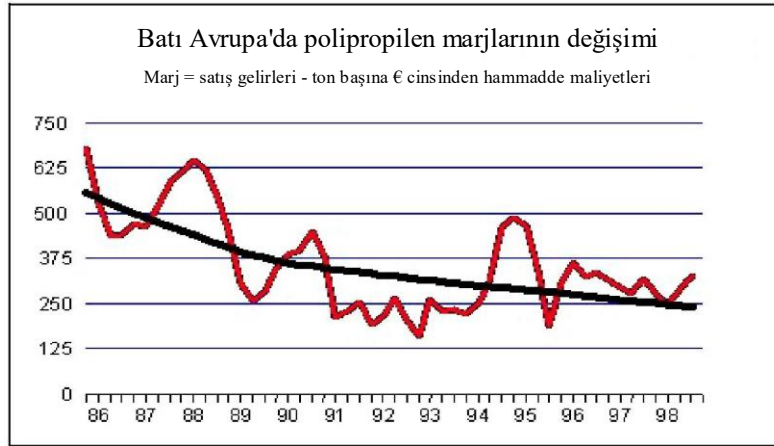
Tablo 1.3: Plastik türüne göre Yeni Üye Devletlerde ve katılım ülkelerinde polimer tüketimi
[38, Plastics_Europe, 2004]

Polimerlerde büyümenin devam etmesi beklenmektedir. Avrupa’da bu büyümenin hızı geçmişe göre daha düşük olmakla birlikte, başta Asya olmak üzere diğer alanlarda büyüme daha güçlü olacaktır. Bu bölgelerdeki nüfus artışı ve yaşam standardının yükselmesi itici güçlerdir. Yeni uygulamalar ve diğer malzemelerin artan ikamesi, Avrupa’da büyümenin artmasına katkıda bulunacaktır.

Emtia polimerleri için aşağıdaki eğilimler gözlenmektedir:

- ticari plastiklerin artan kalitesi ve mevcudiyeti, uygulama alanını genişleterek daha büyük pazarların yanı sıra artan pazar payları ile sonuçlanmaktadır. Bu nedenle, özel plastik ve sınıflara genel ölçekte çok gerek duyulmayabilir. Bu durum ise standartlaşmaya olanak tanır. Karşılık gelen fiyat değişimleri ile birlikte, farklı üreticilerin ürünleri birbirine alternatif oluşturacak hale gelebilir

- polimer üretiminden elde edilen birim marjlar, sürdürülen mevcudiyet (arz fazlası) ve yükselen işletim ölçeği (ortalama tesis boyutu) nedeniyle azalmaktadır. Tipik bir ticari plastik (polipropilen) için durum Şekil 1.9'da gösterilmektedir.



Şekil 1.9: Emtia polimerleri (örn. polipropilen) için marjların gelişimi ve eğilimi

- hammadde maliyetleri toplam maliyetin en büyük kısmını oluşturmaktadır. Fiyatları küreseldir ve oldukça döngüsel nitelik gösterir. Tablo 1.4, 1993 – 1999 periyodu için en düşük ve en yüksek fiyatın görüldüğü çeyrekleri, ayrıca 1999'un 3. çeyrek rakamlarını göstermektedir.

Fiyatlar EUR/t	93/99 en yüksek EUR/t/tarih	93/99 en düşük EUR/t/tarih	1999 3. çeyrek EUR/t/tarih
Nafta	182 /1. çeyrek 97	94 /1. çeyrek 99	178 /3. çeyrek 99
Etilen	521 /2. çeyrek 97	321 /2. çeyrek 93	360 /3. çeyrek 99
Propilen	453 /2. çeyrek 95	222 /1. çeyrek 93	320 /3. çeyrek 99
Benzen	289 /4. çeyrek 94	186 /1. çeyrek 99	240 /3. çeyrek 99

Tablo 1.4: 1993 - 1999 arası hammadde maliyetleri

- birim marjlardaki azalma, ürüne bağlı olarak ticari plastikler için 100000 - 450000 t/yıl ve mühendislik reçineleri için 50000 - 100000 t/yıl arasında "dünya genelinde kapasitelerle" sonuçlanan tesis büyüklüğü artışıyla kısmen telafi edilmektedir. Bu büyük üniteler, sabit maliyetlerde çok önemli bir azalmanın önünü açarken, değişken maliyetler hemen hemen aynı kalır. Bu, üreticilerin işbirliği yapmaları, ortak girişimler oluşturmaları veya işlerini satmaları için itici güç teşkil eder. Bu nedenle, Batı Avrupa'da son yıllarda toplam kapasite artarken üretici sayısı önemli ölçüde azalmıştır
- Batı Avrupa'da yer alan tesisler üzerindeki artan rekabet baskısı, ancak modernleştirme, dünya ölçeğinde yüksek verimli tesislerin inşası ve sürekli olarak yüksek kaliteli ürünler ile yenilikçi yeni uygulamaların geliştirilmesi ile telafi edilebilir.

Satılan toplam polimer miktarının %75'ini oluşturan bu ticari plastikler için 2001, 2002 ve 2003 yıllarındaki durum Tablo 1.5'te gösterilmektedir.

Ticari plastik/yıllık kiloton	2001	2002	2003
LDPE	4681	4727	4681
LLDPE	2236	2187	2493
HDPE	4570	4685	4845
PP	7526	8113	8638

PVC	5681	6531	6694
PET	1770	1760	1854
PS	2410	2550	2540

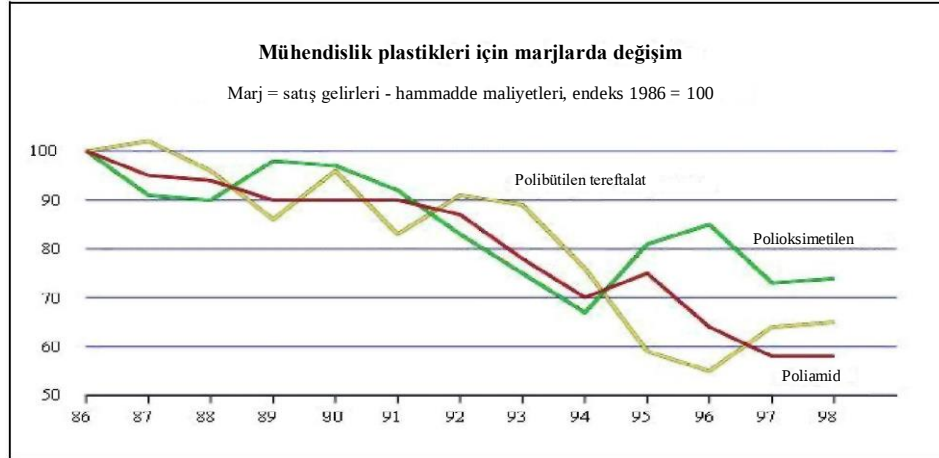
Tablo 1.5: AB-25 + Norveç + İsviçre için emtia üretimi
[39, APME, 2003]

Tablo 1.5'te gösterilen üretim verileriyle karşılaştırıldığında, Avrupa'da önemli bir kapasite fazlası mevcuttur. Tablo 1.6, 2003 yılında Batı Avrupa emtia üretimi için kapasite rakamlarını göstermektedir.

	Kiloton cinsinden kapasite
LDPE	5900
LLDPE	3400
HDPE	7300
PP	9300
PVC	600
PS	2800
EPS	1000
PET	2300

Tablo 1.6: Batı Avrupa için 2003 yılında ticari plastik üretim kapasitesi

Prensipte, **mühendislik plastikleri** ve **yüksek performanslı polimerler**, polyesterler ve poliasetaller için marj gelişiminin gösterdiği gibi bu eğilimlerden aynı şekilde etkilenir (bkz. Şekil 1.10).



Şekil 1.10: Mühendislik plastikleri için marjların gelişimi (örn. PBT, POM ve PA)

Bununla birlikte, örneğin ürün değiştirimi, karışımlar, kompozitler vb. bir takım teknik hizmetler ve yeni ürün gelişmeleri, halen bu pazar sektöründe daha yüksek etki göstermektedir.

Mühendislik reçineleri sıklıkla yeni bir uygulamayı başlatmak için kullanılır. Daha sonra gelişimin güvence altına alındığı görüldüğünde, 'aşırı mühendislik' azaltılacaktır. Bu durum bazen daha ekonomik olan ticari plastıklere geçişe neden olur.

1.6.2 Almanya

[16, Stuttgart-Üniversitesi, 2000]

Alman plastik sektörü dünya piyasasında önemli bir yere sahiptir. 1998'de Almanya dünya plastik üretiminin %7,9'unu sağlıyordu. Bu, Almanya'nın ABD (%27,2) ve Japonya'dan (%8,9) sonra dünyanın üçüncü büyük plastik üreticisi olduğu anlamına gelmekteydi.

Almanya'da plastik sektörünün ülke ekonomisi için de önemi büyüktür. 1998'de plastik endüstrisi toplam sanayi üretiminin %6,4'ünü oluştururken; kimya endüstrisi %8,1'e karşılık gelmekteydi.

Plastik endüstrisi, plastıklara yönelik üretim, işleme ve makine mühendisliğini içerir. Ancak sadece plastik üretim sanayi kimya endüstrisinin bir parçası olarak görülebilir. Sanayi üretiminin (plastik dahil kimya sanayi) payı bu şekilde %14,5'e ulaşır. Kimya endüstrisinin payı, makine mühendisliği (%19,6) ve otomotiv üretiminin (%17) ardından üçüncü sırada yer almaktadır.

Plastik dalı üç kısma ayrılabilir; plastik üretimi, plastik işleme ve plastıklara yönelik makine mühendisliği. Bu üç kısmi sektörün yapıları önemli ölçüde farklılık göstermektedir. Plastik üretiminde yalnızca yüksek cirolu birkaç firma hakim konumdayken, plastik işleme ve plastiğe yönelik makine mühendisliğinde karakteristik olarak çok sayıda küçük ve çok küçük şirket söz konusudur (bkz. Tablo 1.7).

	Şirket sayısı	Çalışan sayısı	Ciro (milyon EUR)
Üretim	55	60600	16100
İşleme	6000	280000	36400
Makine Mühendislik	180	27500	5600

Tablo 1.7: 1998 yılında Alman polimer endüstrisinin yapılanması

Plastik üretim endüstrisi, Alman ekonomisinin büyük kısmında olduğu gibi ihracata yöneliktir. 1998 yılında sektörün toplam cirosunun yaklaşık %20'sine karşılık gelen 3360 milyon Avro dış ticaret fazlası verilmiştir. AB-15, plastik alanında en büyük ticaret ortağıdır; ihracatın %72'si ve ithalatın %82'si AB-15 ülkelerine veya bu ülkelerden yapılmaktadır.

Plastik sektöründe çok çeşitli ürünler üretilse de, pazarın büyük kısmını sadece birkaç emtia veya “yığın plastik” oluşturmaktadır. Termoplastik grubu en büyük plastik grubudur ve bunların arasında yığın plastikler PE, PP, PVC, PS ve PA'dır. Bu beş malzeme tek başına toplam plastik üretiminin %54,5'ini oluşturmaktadır. Tablo 1.8, 1998 için yukarıda bahsedilen polimerlere ilişkin olarak üretimle ilgili verileri göstermektedir.

Ürün	Üretim (milyon ton)	Pay (%)
PE	2,875	30
PVC	1,915	20
PP	1,785	18,6
PA	0,565	5,9
Çeşitli ürünler (PS/EPS dahil)	2,420	25,5
Toplam üretim	9,560	100

Tablo 1.8: 2003 yılında Alman emtia polimer üretimi

Ticari plastikler, yalnızca birkaç üretici tarafından yüksek ürün çıkışına sahip tesislerde üretilmektedir. Bazı plastikler için üretici sayısını gösteren Tablo 1.9 bir VKE (sanal bilgi alışverişi) anket çalışmasına dayanmaktadır, ancak çalışmaya şirketlerin yalnızca %40'ı dahildir.

Ürün	Üretici sayısı
LDPE	3
HDPE	4
PP	5
PS/EPS	2
PVC	4
PA	9
ABS/SAN	2

Tablo 1.9: Alman emtia polimeri üreticilerinin sayısı

1.6.3 Fransa

[21, G. Verrhiest, 2003]

Avrupa plastiği toplamının %15'ini üreten Fransa Avrupa ölçeğinde Almanya'nın ardından ikinci sırada yer alıyor. Dünya genelinde Fransa, ABD, Japonya ve Almanya'nın ardından dördüncü sırada yer almaktadır.

2001 yılında 6,56 milyon ton üretim ile, Fransız plastik üretimi önceki yıla göre %0,9 artış göstermiştir. Bununla birlikte, ciro açısından bakıldığında, Fransız plastik üretim sektöründe 2000 ve 2001 yılları arasında 7700 milyon Avro'ya karşılık gelen %3'lük bir gerileme yaşanmıştır. Bu gerileme kısmen bu dönemdeki petrol fiyatları düşüşünden kaynaklanmıştır.

Piyasaların artan küreselleşmesi ve gümrük duvarlarının öneminin azalması, dünya çapında rekabetin yoğunlaşmasına yol açmış, buna karşılık olarak şirketler konsolidasyon stratejisi benimsemiştir.

2001 yılında Fransa'nın ulusal plastik tüketimi 5,35 milyon tondur. Plasturji, tüketimin %85'inden sorumlu olup, bunun %40'ı ambalaj sektörü, %25'i inşaat faaliyetleri ve %13'ü otomotiv sektöründen kaynaklanmaktadır. 2000 yılında Fransa'da plastik üretim sektöründeki kilit ekonomik rakamlar Tablo 1.10'da verilmiştir¹.

Şirket sayısı	46
Çalışan sayısı	9300
Vergisiz ciro (TO)	62700 milyon EUR
Yatırımlar ve kiralama	235 milyon EUR
Kişi başına katma değer	94000 EUR
Kişi başı kişisel harcamalar	52000 EUR
İhracat/TO	% 62,7
Katma değer (vergisiz)/TO	% 13,8
EBITDA*/TO	% 35,6
Net gelir/katma değer (vergisiz)	% 6,9
*Faiz, vergi ve amortisman öncesi kazanç	

Tablo 1.10: 2000 yılında Fransız polimer üretim endüstrisinin anahtar ekonomik rakamları

Polimerlerin üretimi, ithalatı, ihracatı ve tüketimine ilişkin olarak Fransa'nın durumu Tablo 1.11'de özetlenmiştir (tüm veriler 2001'den alınmıştır).

¹ Service des Etudes et des Statistiques Industrielles, Ministère de l'Economie, des Finances ve de l'Industrie.

Polimer	Üretim (kt/yıl)	İthalat (kt/yıl)	İhracat (kt/yıl)	Tüketim (kt/yıl)
PP	1388	274	646	840
PVC	1213	312	851	745
PUR	(kapasite = 320)			
Fenoplastlar	75	49	55	70
Aminoplastlar	220	163	27	380
Alkid reçineleri	35	22	11	48
Doymamış polyesterler	154	27	97	83
LDPE	788	358	450	549
LLDPE	504	130	55	314
HDPE	500	432	352	614
Polietilen tereftalat	96	347	18	345
Polistiren	387	118	293	274
Genleşebilir polistiren	180	68	102	119
Vinil polimerler (PVC dışındakiler)	37	55	29	66
Akrilik bazlı polimerler	200	193	350	118
PMMA	30			

Tablo 1.11: 2000 yılı için Fransız polimer endüstrisinden temel veriler

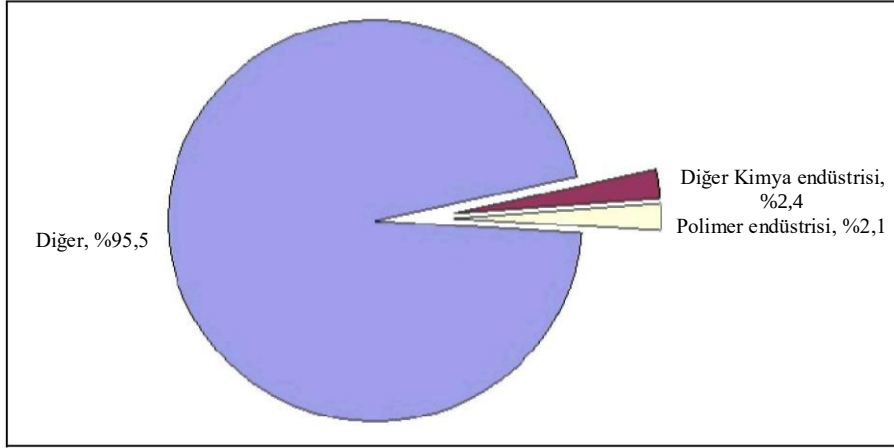
2001 yılında, plastik malzemelerin ortalama fiyatı ithalat için ton başına 1270 Euro ve ihracat için ton başına 1110 Euro civarındaydı. Plastik malzemelerin üretimi zamana bağlı olarak ve farklı plastikler için farklı paternler doğrultusunda değişim göstermektedir. 2001 yılında, bir önceki yıla kıyasla Fransız üretimindeki gelişme, bazı temel plastik malzemeler için şu şekildeydi:

- polietilen (PE) + % 6,2
- polipropilen (PP) – % 0,1
- polivinil klorür (PVC) – % 3,7
- stiren polimerleri (PS-PSE) – % 1,0
- polietilen tereftalat (PET) + % 6,7
- kaplama polimerleri – % 0,4
- performans polimerleri + % 2,6
- doymamış polyesterler – % 2,3.

1.6.4 İspanya

[22, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]

2002 yılında kimya endüstrisi İspanya gayri safi yurtiçi hasılasına (GSYİH) yaklaşık %4,5 oranında katkıda bulunmuştur. Şekil 1.11'de gösterildiği gibi, kimya endüstrisinin tüm cirosunun yaklaşık %47'si polimer üreten endüstri (elastomerler hariç) tarafından sağlanmıştır.



Şekil 1.11: İspanyol kimya sanayii GSYİH'sinde payı

2002 yılında İspanyol polimer endüstrisinin 4800 kilotonluk kapasitesinin 3780 kilotonluk kısmı kullanılmıştır. Bu, % 85 kapasite kullanımına karşılık gelmektedir. Tablo 1.12, üretim verilerini ve yıllık gelişimi özetlemektedir.

Ürün	Kiloton cinsinden üretim	önceki yıla göre yüzde farkı
Polietilen AY	390	+ 3,6
Polietilen YY	345	- 3,5
Polipropilen	680	+ 3,6
Polistiren	240	+ 13,1
PVC	415	+ 4,8
PET	348	+ 6,3
Emtia ara toplam	2418	+ 4,0
Alkidik reçineler(1)	39	+ 3,7
Aminoplastikler:		
Üre reçineleri (2)	264	- 12,3
Kalıplama tozu/sıvı reçineler	46	+ 26,3
Fenoplastikler:		
Kalıp tozu + 42,7	5	+ 42,7
Sıvı ve katı reçineler + 8,4	60	+ 8,4
Doymamış polyesterler	86	+ 8,5
Termosetler ara toplam	500	- 2,5
ABS/SAN	128	+ 32,0
PMMA (3)	17	- 1,7
Epoksi reçineleri	19	+ 0,3
Polikarbonat (4)	-	-
Poliamid	5	- 32,7
Mühendislik plastikleri ara toplam	169	
Viniller (5)	87	+ 3,3
Poliüretanlar	206	+ 12,3
Rejenere selüloz	-	-
Diğerleri (6)	412	+ 9,3
Diğer plastikler ara toplam	705	+ 9,1
Toplam	3792	+ 4,6
(1) büyük boya üreticilerinin kendi tüketimlerini içermez (2) %100 katı (3) tahmini rakamlar (4) diğerleri için üretim dahildir, üretim 1999 yılında başlamıştır (5) polivinil asetat ve polivinil alkol (6) PC, LLDPE ve diğerleri dahil.		

Tablo 1.12: 2002 yılı için İspanyol polimer endüstrisinden üretim verileri

1.6.5 Belçika

[40, Fechiplast_Belgian_Plastics_Converters'_Association]

Belçika, alışılmadık yükseklikte bir plastik üreten fabrika yoğunluğuna sahiptir. Ayrıca, Antwerp limanı çok sayıda petrokimya endüstri sektörüne kapılarını açmıştır.

2003 yılında Belçika, 6883 milyon Euro değerinde 8070 kilotonun üzerinde plastik üretmiştir.

Tablo 1.13, 2003 yılında Belçika'daki başlıca plastik türleri için üretim kapasitesi verilerini göstermektedir.

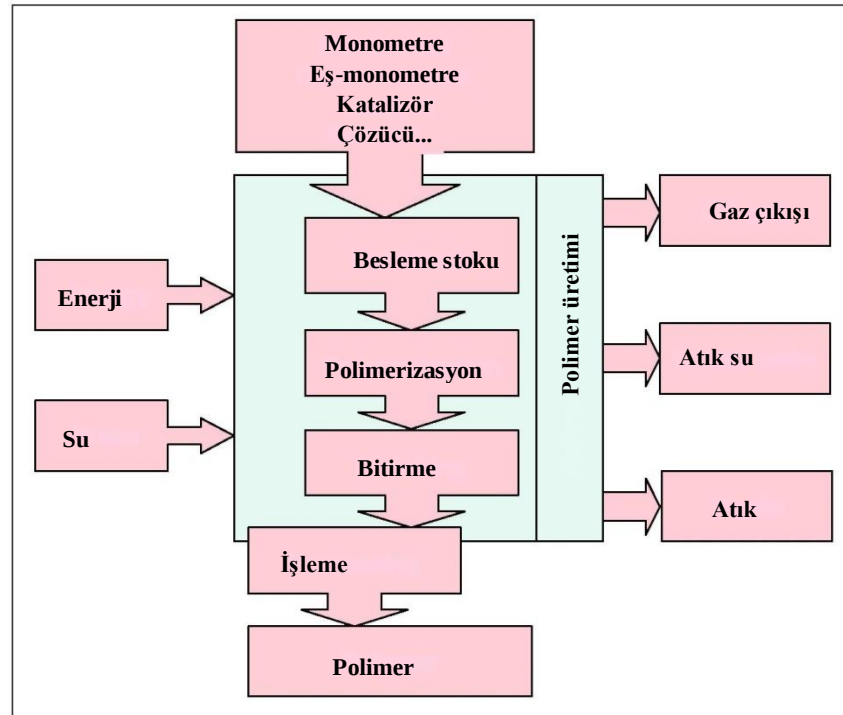
Ürün	kiloton
PP	2000
HPDE	1485
LDPE	905
PUR	700
PS & EPS	705
PVC	645
PC	200

Tablo 1.13: Belçika ana polimer üretim verileri (2003'teki kapasiteler)

2 POLİMER ÜRETİMİNDE UYGULANAN GENEL PROSES VE TEKNİKLER

[1, APME, 2002, 15, Ullmann, 2001, 16, Stuttgart-University, 2000]

Polimerlerin üretimi, giriş tarafında monomerler, komonomerler, katalizörler, çözücülere ek olarak enerji ve su ile Şekil 2.1'de verilen şemayı takip eder ve çıkış tarafında ürün, çıkış gazları, atık su ve atıklar yer alır.



Şekil 2.1: Genel üretim şeması

2.1 Hammadde ve hammadde gereksinimleri

Polimer üretim sürecinin kendisi, doğası gereği son derece saf ham maddelere ihtiyaç duyar. Bu nedenle, monomer sentezinden kaynaklanan yan ürünler, saklama kaplarından kaynaklanan safsızlıklar, oksijen, bozunma ürünleri veya nakliye için eklenen stabilizatörler kullanımdan önce çıkarılmalıdır. Elde edilen ürünlerde aşırı yüksek molekül ağırlığı şartı aranıyorsa, %99,99'luk bir genel saflık genellikle yeterli değildir. Bu durumlarda, politetrafloroetilen durumunda olduğu gibi %99,9999 saflık gereklidir. Güvenlik endişeleri nedeniyle sürece engel teşkil eden safsızlıklar ve oksijen için özel önlemler alınır. Azot veya reaktif olmayan gazlar gibi inertlere bazen belirli bir ppm seviyesine kadar izin verilebilir.

Damıtma, özütleme veya parçalanmış kristalleştirme gibi genel saflaştırma üniteleri genellikle monomer tedarikinin bir parçasıdır; en yaygın monomerler, büyük hacimli organik kimyasallar (LVOC) ile ilgili MET-Ref Dokümanında açıklanmıştır. Özel monomer kalitesi ihtiyacı söz konusu olduğunda ve gerekli ek saflaştırma polimer tesisinin parçası olduğunda, ilgili polimerizasyon ünitesi bu dokümana dahil edilmiştir.

Önemli monomer grupları şunlardır:

- etilen, propilen, bütadien, izopren, stiren
- vinil klorür, vinil esterler, vinil eterler, kloropren
- akrilik ve metakrilik esterler, -amidler ve -nitriller
- adipik asit, heksametilen diamin, kaprolaktam
- tereftalik asit, etilen glikol
- formaldehit
- fenol, kresol, bisfenol A gibi aromatikler
- maleik anhidrit.

2.2 Enerji

İşlemin kendisinin ekzotermik olduğu, yani enerji ürettiği polimerizasyon sistemlerinde bile, polimerlerin üretimi için enerji gereklidir. Enerji talebi, polimerizasyon ünitesinin örneğin düşük buhar basıncı gerektiren veya gerektirmeyen daha büyük bir komplekse entegre edilmiş olması halinde, yerel duruma da bağlıdır. Bu nedenle, farklı tesis alanları arasındaki enerji takası dikkate alınmalıdır.

2.3 Kimyasal reaksiyonlar

[1, APME, 2002, 15, Ullmann, 2001, 16, Stuttgart-University, 2000, 23, Roempp, 1992, 25, J. Brandrup ve E. Immergut, 1998]

Polimerlerin üretimi esas olarak üç bölümden oluşur:

- hazırlama
- reaksiyon adımı
- ürünlerin ayrılması.

Hazırlama genellikle gerekli bileşenlerin belirli kalite düzeyindeki monomerlerle başlayarak karıştırılması anlamına gelir. Homojenleştirme, emülsiyonlaştırma veya gazların ve sıvıların karıştırılması şeklinde olabilir. Bu, reaktöre girmeden önce veya reaktörün hemen içinde meydana gelebilir. Bazen, teslim edilen monomerin hazırlanmadan önce ilave damıtması gerekir.

Reaksiyon adımının kendisi, polimerizasyon, polikondenzasyon veya poliadisyon adımı olabilir, bunların hepsi doğaları itibarıyla temelde farklılık gösteren olaylardır.

Reaksiyondan sonra, belirli bir saflıkta ve durumda polimer elde etmeye yönelik **ayırma** işlemi gelir. Genellikle ısı ve mekanik ünite işlemleri uygulanır. Polimerler, çıkarılması genellikle zor olan artık monomer ve çözücüler içerebilir. Ürünlerin yaşam döngüsü üzerindeki etki açısından polimer endüstrisinde bu konuya özel önem verilmelidir. EKÖK Direktifi bağlamında, ana odak noktası endüstriyel sahadaki monomer emisyonlarının en aza indirilmesidir [27, TWGComments, 2004]. Çoğunlukla gazlar olan ayrılmış monomerler doğrudan işleme geri döndürülebilir; saflaştırma için hazırlanmak üzere monomer birimine geri döndürülebilir; özel bir saflaştırma birimine iletilebilir veya tutuşturulabilir. Diğer ayrılmış sıvılar ve katılar, bir merkezi temizleme veya geri dönüşüm birimine gönderilir. İşleme veya koruma için gerekli katkı maddeleri bu noktada polimere eklenebilir.

Çoğu durumda, amaçlanan uygulamanın gereksinimlerini karşılamak için polimerlerin stabilizasyona veya katkı maddelerine ihtiyacı vardır. Bu nedenle, antioksidanlar, UV-stabilizatörleri, işleme yardımcıları vb. reaksiyondan sonra ve peletler oluşmadan önce eklenebilir.

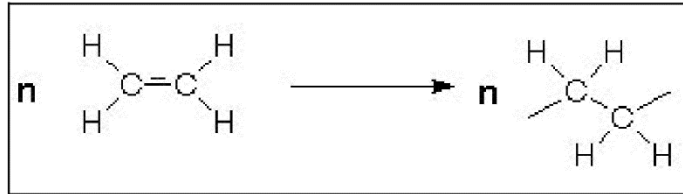
2.3.1 Polimerizasyon (zincir büyüme reaksiyonu)

2.3.1.1 Genel reaksiyonlar

[27, TWGComments, 2004]

Polimerizasyon en önemli reaksiyon prosesidir ve polietilen (PE), polipropilen (PP), polivinil klorür (PVC) ve polistirenin (PS) aralarında bulunduğu plastikleri üretir. Reaksiyon ilkesi, bir monomerde çift bağ açılmasını (Şekil 2.2) ve birçok monomerik molekülün birbirine bağlanarak uzun zincirli bir doymuş makromolekül oluşturmasını içerir.

Bu reaksiyonlar genellikle ekzotermiktir, dolayısıyla enerji üretir.



Şekil 2.2: Bir çift bağın açılmasıyla polimerizasyon (örn. etilen)

Birleştirilen molekül sayısı, n , alt uçta 10 - 20 arasında değişebilir. Meydana gelen ürünlere telomerler veya oligomerler denir. Polimerler için n , 1000 ila 100000 arasında veya daha fazladır. Polimer büyümesi saniyeler veya dakikalar içinde, çok hızlı bir şekilde gerçekleşir. Bu nedenle, bütünüyle meydana gelmiş makromoleküller, reaksiyonun neredeyse başlangıcından itibaren mevcuttur. Ancak, monomerin polimere yüksek düzeyde dönüşümünün elde edilmesi için gereken toplam süre genellikle birkaç saattir.

Aktivasyona bağlı olarak (reaksiyon başlatma tipi), radikal ve iyonik polimerizasyon arasında bir ayrım yapılır:

- oksijen, yüksek proses sıcaklıklarında organik peroksitler veya azo bileşikleri, polistirenin durumunda yalnızca ısı, düşük proses sıcaklıklarındaysa persülfat/bisülfat gibi iniyük sistemleri radikal başlatıcılar olabilir.
- iyonik (organo-metalik dahil) katalizörler çoğunlukla çok karmaşık bir yapıya sahiptir ve çoğu zaman tesis içinde ayrı bir üretim süreci gerektirir. Modern iyonik katalizörler o kadar etkilidir ki, uygulamaların çoğu için polimerizasyondan sonra katalizörün çıkarılması gerekli değildir. Örneğin sadece bir gram geçiş metali 200 tondan fazla son ürün için yeterlidir. Bu nedenle, geçiş metalinin kalıntı derişimi en fazla milyonda birkaç parçadır.

Peroksitler gibi başlatıcılar patlama potansiyeline sahip iken metal alkiler gibi başlatıcılar suyla güçlü bir şekilde reaksiyona girer ve yanıcıdır, bu nedenle başlatıcılara özel dikkat gösterilmesi gerekir. Genellikle, başlatıcı derişimleri değişim gösterir ve ağırlıkça %0,1 - 0,5 arasındadır. Radikal başlatıcının ayrışma ürünleri polimerden çıkarılır veya polimere entegre edilir, başlatıcının bozunmuş metal alkil kalıntıları ise ürünün içinde kalır ve bazın son kullanım özelliklerini etkiler.

Aktif büyüyen zincirin derişimi çok düşük olduğundan (10^5 mol/l) katalizörün sonlanmasını önlemek üzere azami monomer saflığı gereklidir. Bu etki, zincir aktarım ajanı olarak adlandırılan belirli bir 'safsızlığın' tanımlı bir miktarının eklenmesiyle moleküler ağırlığı değiştirmek için kullanılır. Hidrojen, bu tür zincir aktarım reaksiyonları için sıklıkla kullanılan bir örnektir. Oksijen, geçiş metali katalizörleri için zehir niteliğinde olduğundan çok düşük seviyelerde tutulmalıdır. Oksijen, serbest radikal polimerizasyonu için düşük sıcaklıklarda inhibitör görevi görebilirken, yüksek sıcaklıklarda reaksiyonu hızlandıracaktır. Bu nedenle polimerizasyonlar etkisiz atmosferlerde gerçekleştirilir.

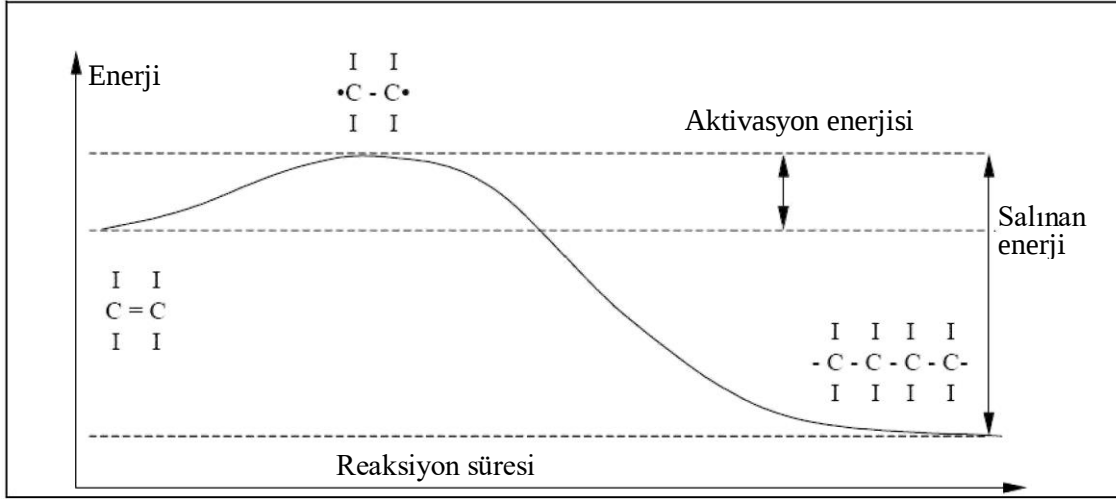
2. Bölüm

Gerçek polimerizasyon, yığın halinde, su içinde veya organik çözücüler ya da dağıtıcılar içinde gerçekleştirilebilir.

Reaksiyon prosesinin seyri genel olarak şu şekilde tanımlanabilir:

- reaksiyon başlangıcı
- büyüme reaksiyonu
- sonlandırma reaksiyonu.

Şekil 2.3, etilenden polietilene homopolimerizasyonun reaksiyon süresi boyunca enerji eğrisini göstermektedir.



Şekil 2.3: Homopolimerizasyonun enerji eğrisi

2.3.1.2 Tipik özellikler

Güvenlik için ana endişe kaynağı, işlemin, reaksiyon sıcaklığının ve oksijenin kontrolünü gerektiren ekzotermik doğası ve bundan kaynaklanabilecek ısı sürüklenme reaksiyonudur. Polimerizasyon hızı sıcaklıkla artarken, artan viskozite nedeniyle dönüşümün artmasıyla ısı aktarım hızı azalır. Reaksiyonu kontrol altında tutmak için etkili proses kontrolü gereklidir.

Kalıntı monomerler, reaksiyonun sonunda ana yan ürünlerden birini oluşturur. Genellikle salınmak yerine ayrılırlar, kapalı döngü içinde prosese geri döndürülürler, ayrı bir arıtma ünitesine gönderilirler veya mümkünse enerji geri kazanımıyla yakılırlar. Kalıntı monomerler aynı zamanda son üründe de çözülebilir. Yasal olarak belirtilen seviyelere veya altına inilmesi için, work-up aşamasında ek arıtma gerekir.

Başlatıcılar, zincir aktarım ajanları veya bazen emülsiyonlaştırıcılar ya da asıtlı stabilizatörler gibi yardımcı maddeler ya ürünün bir parçası haline gelir ya da ayrılır.

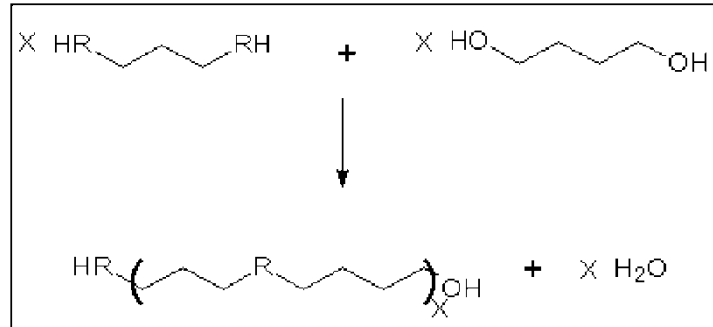
Kullanılan monomerlerin, dağıtıcıların ve katkı maddelerinin bazıları insan sağlığı ve/veya çevre için tehlikeli olabilir. MET seçilirken bunların emisyonlarının azaltılması veya ikamelerine ilişkin mevcut bilgiler dikkate alınmalıdır [27, TWGComments, 2004].

Polimerizasyon reaktörleri, uzun süre çalıştıktan sonra reaktörün veya ısı eşanjörlerinin iç duvarları boyunca katı ürün katmanları oluşturma eğilimindedir. Bu istenmeyen yan etkinin koşulları, her monomer ve her işlem için farklıdır. Bu katman, gerekli ısı giderimine engel teşkil edecektir. Bu, örneğin film uygulamalarında 'balık gözü' olarak adlandırılan ürün safsızlıklarına neden olabilir. Bu nedenle, katman belli zaman aralıklarıyla giderilir. Gereken reaktör açılması, reaksiyona girmemiş monomerlerin ve/veya çözücülerin emisyonlarına neden olabilir.

2.3.2 Polikondenzasyon (adım büyüme reaksiyonu)

2.3.2.1 Genel reaksiyonlar

Reaksiyon ilkesi, bir monomerin iki farklı reaktif fonksiyonel grupla reaksiyona girmesini veya iki bifonksiyonel monomerin bir araya gelerek bir polimer ile beraber çoğu durumda su olan yan ürün oluşturmalarını içerir. Reaksiyonun şematik bir görünümü Şekil 2.4'te gösterilmektedir.



Şekil 2.4: Bir polikondenzasyon reaksiyonunun şematik görünümü

Reaktif gruplar örneğin şunlar olabilir:

- polyeşterler için alkol artı asit
- poliamidler için amin artı asit.

Bu süreç, çoğu kimyasal reaksiyon gibi bir denge sürecidir; koşullara bağlı olarak her iki yöne de kaydırılabilir. Yüksek verim, yalnızca oluşan yan ürünlerin (su veya alkoller) dikkatli bir şekilde giderilmesiyle elde edilir. Aksi takdirde yan ürün engel teşkil ederek moleküler zincir uzunluğunu azaltacaktır. Yan ürün, reaksiyonun sonuna doğru ısı ve yüksek vakum ile giderilir. Bu, reaksiyon ortamının viskozitesi arttıkça giderek daha sorunlu hale gelir. Bazen, moleküler ağırlığı daha da artırmak için katı fazda bir termal son işlem kullanılır. Her durumda, reaksiyonun son aşaması için özel bir reaktör tasarımına ihtiyaç vardır.

Polikondenzasyon, bir ‘basamaklı büyüme reaksiyonu’ olarak kabul edilir. İşlem genellikle (her zaman olmamakla birlikte) çoğu zaman metal tuzu veya metal tuzları kombinasyonu olan katalizöre ihtiyaç duyar.

Polimerizasyon düzeyi, prosesin doğasındaki özelliklerden dolayı genellikle zincir polimerizasyona göre daha düşüktür (1000 ila 10000 arasında). Molekül, nispeten yavaş bir hızda adım adım büyür. Büyüme yavaşça monomerlerden dimerler, trimerler vb. oluşturacak şekilde, Tablo 2.1’de gösterildiği üzere tam boyutlu makromoleküller ancak reaksiyon süresinin sonuna doğru çok hızlı dönüşüm oranlarına çıkıldığında meydana gelene kadar ilerler:

Polimerizasyon düzeyi	Gerekli dönüşüm
2	% 50
10	% 90
100	% 99
1000	% 99,9
10000	% 99,99

Tablo 2.1: Basamaklı büyüme reaksiyonunda polimerizasyon düzeyinin dönüşüm oranına bağlılığı

Genel olarak, polikondenzasyon reaksiyonları ya yığın halinde ya da organik çözücüler içinde gerçekleştirilir.

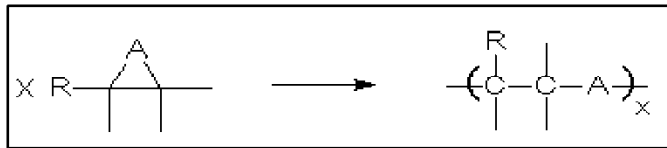
2.3.2.2 Tipik özellikler

Oksijenin kontrolü sadece güvenlik nedenleriyle değil, aynı zamanda ürün kalitesi için de önemlidir. Oksijen, son ürünün rengini bozan ürünlerle ve düşük moleküler ağırlıklı ürünlerin artan derişimiyle sonuçlanan yan reaksiyonlara neden olur. Bu parçalar ya üründe kalır ya da çıkarılıp örneğin yakma gibi atık arıtımına gönderilmeleri gerekir. Reaksiyonun sonundaki yüksek reaksiyon sıcaklığı, aynı zamanda renk bozulmasına neden olan çözülme ürünlerine de yol açabilir. Yerelleşen ısı noktalarından kaçınılmalıdır.

Bu reaksiyonlarda reaktörlerin veya eşanjörlerin içinde katı tabaka birikmesi de meydana gelir (bkz. Bölüm 2.3.2.1).

2.3.3 Poliadisyon

Reaksiyon ilkesi, bir reaktif halkanın veya bir polimer oluşturan bir reaktif grubun açılmasını içerir (bkz. Şekil 2.5).



Şekil 2.5: Bir poliadisyon reaksiyonunun şematik görünümü

A bir oksijen atomu ise poliepoksitler elde edilir; halka dioller, diaminler veya karbonik asit anhidritler gibi başka bir bifonksiyonel grupta reaksiyona girerse, epoksi reçineleri oluşur.

Bu süreçlerin karakteristiği, polikondenzasyon reaksiyonlarının özellikleriyle yakın benzerlik gösterir; yani Bölüm 2.3.2'de açıklanan tüm sınırlamaların geçerli olduğu basamaklı büyüme gözlemlenebilir. Çevre açısından da bir avantaj, düşük moleküler ağırlıklı ürünlerin oluşmamasıdır.

2.4 Üretim prosesleri

Genel olarak, monomerlerin polimerlere reaksiyonu, aşağıdaki işlemlerden biri ile süreksiz veya sürekli olarak gerçekleştirilebilir:

- süspansiyon polimerizasyonu
- yığın polimerizasyonu
- emülsiyon polimerizasyonu
- gaz fazı polimerizasyonu
- çözelti polimerizasyonu.

2.4.1 Süspansiyon polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonunda kimyasal reaksiyon, bir çözücü içinde süspansiyon halinde kalan damlacıklarda gerçekleşir. Reaksiyon ısısının iyi aktarımı, düşük dağılım viskozitesi ve düşük ayırma maliyetleriyle beraber; prosesin süreksiz olması, nispeten yüksek atık su miktarları, reaktör duvarının önemli ölçüde kirlenmesi ve son ürün ile atık akımlarında süspansiyon maddelerinin yer alması, süspansiyon polimerizasyonu için karakteristiktir.

Süspansiyon prosesleriyle yapılan tipik ürünler şunlardır:

- polivinil klorür
- polimetil metakrilat
- polistiren (HIPS ve EPS)
- politetrafloroetilen
- madeni yağ fraksiyonlarında bulamaç olarak poliolefinler.

Süspansiyon polimerizasyonu, 1 ila 1000 μm arasında boyutlarda lateks partikülleri üretir. Bu işlem, monomer + başlatıcı + çözücü (genellikle su) + yüzey aktif madde içerir. Monomer ve başlatıcı (örn. stiren ve benzoil peroksit) çözücü (su) içinde çözünmez; bu nedenle emülsiyon polimerizasyonunda olduğu gibi monomer damlacıklar halinde dağılır, ancak başlatıcı sulu fazda değil bu damlacıklarda bulunur. Yüzey aktif maddenin bütün görevi bu damlacıkları stabilize etmektir.

Sulu fazda misel yoktur. Polimerizasyonun merkezi artık tamamen monomer damlacıklarının içindedir. Bu nedenle, polimerizasyon her monomer damlacığında ayrı olarak gerçekleşen bir (mikro) yığın polimerizasyonu niteliğindedir.

Sulu faz üretilen ısının çoğunu dışarı iletebildiğinden, gerçek bir yığın polimerizasyonuna kıyasla ısı aktarımı sorunları büyük ölçüde daha azdır. Nihai parçacıkların boyut dağılımı, ilk monomer emülsiyon damlacıklarının boyut dağılımıyla yakın benzerlik göstermelidir (birleşmeden kaçınılması şartıyla).

2.4.2 Yığın polimerizasyonu

Yığın polimerizasyonunda polimer, yalnızca monomerin ve az miktarda başlatıcının bulunduğu bir reaktörde üretilir. Yüksek ürün saflığı, yüksek reaktör performansları ve düşük ayırma maliyetleri ve aynı zamanda reaktörlerdeki yüksek viskoziteler yığın polimerizasyonu prosesleri için karakteristiktir. Yığın prosesleri reaktörün kirlenmesine neden olur ve polikondenzasyon ürünlerinin durumunda yüksek vakum gerekir.

Yığın prosesleriyle yapılan tipik ürünler şunlardır:

- poliolefinler
- polistiren
- polivinil klorür
- polimetil metakrilat
- poliamidler
- polyesterler.

Bu, kademeli büyüme (yoğunlaşma) polimerizasyonu için olağan yöntemdir. Reaksiyon genellikle yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilir, ancak reaksiyon kabından ısı aktarımında (yani sıcaklık artışı) kayda değer bir sorun yaşanmaz (sıcaklık birikmesi gibi). Polimerizasyon düzeyi zamanla doğrusal olarak, reaksiyon karışımının viskozitesinin nispeten yavaşça artmasına izin verecek şekilde artar; bu da sistemden dışarıya verimli gaz (örn. su buharı) kabarcığı aktarımına olanak tanır.

Bu yöntem, zincirli büyüme polimerizasyonu için, yalnızca küçük ölçekte ve tercihen düşük sıcaklıkta olmak üzere kullanılabilir. Polimerizasyon derecesi (ve dolayısıyla reaksiyon karışımının viskozitesi) reaksiyonun başlangıcından itibaren çok hızlı bir şekilde arttığından, ısı ve kabarcık aktarımı sorunlara yol açabilir.

Bazı monomerler için (örn. vinil klorür), polimer kendi monomerinde (bazı kritik molar kütlelerin üzerinde) çözünmez. Dolayısıyla, bu durumlarda, polimer bir süre sonra monomerden (toplanmış, şişmiş parçacıklar olarak) çöker. Nihayetinde monomerin tümü polimere dönüştürülür.

2.4.3 Emülsiyon polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonunda kimyasal reaksiyon, süspansiyon polimerizasyonu durumunda olduğu gibi bir çözücü içinde süspansiyon halinde olan damlacıklarda, ama aynı zamanda misel adı verilen emülsiyon yapılarında ve çözücü içinde gerçekleşir. Emülsiyon prosesleri tipik olarak düşük bir dağılım viskozitesi, iyi ısı aktarımı, yüksek dönüşüm oranları gösterir ve yüksek molar kütleli polimerlerin üretimi için uygundur. Ayrıca, yüksek ayırma maliyetleri, reaktör duvarının kirlenmesi ve ürün ile atık akımlarında kalan emülsiyonlaştırıcılar karakteristiktir.

Emülsiyon prosesleriyle yapılan tipik ürünler şunlardır:

- ABS
- polivinil klorür
- PTFE
- SBR
- NBR
- PVA
- PMMA
- boyalar için poliakrilatlar.

Emülsiyon polimerizasyonu, 0,03 ila 0,1 μm arasında boyutlarda lateks partikülleri üretir. İşlem, monomer + başlatıcı + çözücü (genellikle su) + yüzey aktif madde (genellikle anyonik, örn. sodyum dodesil sülfat) içerir.

Monomer, çözücü içinde (örn., su içinde stiren) oldukça sınırlı (ancak sonlu) çözünürlüğe sahiptir. Başlangıçta çoğu dağılmış damlacıklar halinde bulunur (emülsiyon polimerizasyonu terimi buradan gelir); (anyonik) yüzey aktif maddenin rollerinden biri, damlacık/su ara yüzeyinde adsorbe ederek bu damlacıkların stabilize edilmesine yardımcı olmaktır. Bununla birlikte, monomerin bir kısmı su fazında bulunur.

Yüzey aktif maddenin çoğu, yine su fazında misel olarak bulunur ve monomerin bir kısmı misellerde çözülebilir hale gelir.

Böylece, monomer aslında üç farklı yere dağılır; damlacıklar, sulu çözelti (küçük miktar) ve miseller. Başlatıcı, su fazında çözünürdür (ve dolayısıyla mevcuttur). Bu nedenle polimerizasyonun başlangıç merkezi, yani polimerize olan ilk monomer, dispersiyon polimerizasyonunda olduğu gibi sulu çözeltidedir.

Büyüyen, oligomerik serbest radikal zincirleri, eklenen anyonik yüzey aktif maddede mevcut misellerle birlikte miselleşecektir. Polimerizasyonun birincil merkezi, çözünürleşmiş monomerin artık polimerleşmeye başlayabileceği misellere geçer. Misellerdeki polimerizasyon devam ederken, dispersiyon polimerizasyonunda olduğu gibi partiküller oluşur ve monomerin dağılımı yavaş yavaş sağa çekilir. Damlacıklardaki ve serbest çözeltideki tüm monomer tükenene kadar polimerizasyon büyüyen partiküllerde devam eder. Nihai parçacıkların boyutu, mevcut misel sayısı (yani başlangıç yüzey aktif madde derişimi) tarafından kontrol edilir.

2.4.4 Gaz fazı polimerizasyonu

Gaz fazı polimerizasyonunda, monomer gaz fazına dahil edilir ve katı bir yapı üzerinde biriken bir katalizör ile temas ettirilir. Gaz fazı prosesleri, reaksiyon ısının kolayca uzaklaştırılmasını sağlar, emisyonları ve atıkları düşüktür ve ilave çözücülere gerek yoktur. Gaz fazı prosesleri tüm son ürünler için uygulanabilir değildir ve kısmen proseslerin çoğu için gerekli yüksek basınç teçhizatı nedeniyle yatırım maliyetleri nispeten yüksektir.

Şu anda gaz fazı işlemleri sadece poliolefinlere uygulanmaktadır:

- polietilen
- polipropilen.

Bu işlem katalizörün inert silika partikülleri üzerinde desteklendiği ve dolayısıyla reaksiyonun yüzeyde gerçekleştiği, etilen ve propilenin Ziegler-Natta tipi polimerizasyonları gibi durumlarda sıklıkla kullanılır. Bu, stereokimyayı kontrol etmeye yardımcı olur (özellikle izotaktik polipropilen için).

2.4.5 Çözelti polimerizasyonu

Çözelti polimerizasyonunda kimyasal reaksiyon, monomerin bir çözücü içindeki çözeltisinde gerçekleşir. Reaksiyon ısının iyi aktarımı, düşük dağılım viskozitesi, ve düşük reaktör duvarı kirlenmesine karşılık olarak; düşük reaktör kapasiteleri, yüksek ayırma maliyetleri, genellikle tutuşabilir ve/veya toksik çözücülerin kullanımı ve son ürüne bulaşan eser miktarda çözücü, çözelti polimerizasyonunun karakteristik özellikleridir.

Çözelti süreçleriyle üretilen tipik ürünler şunlardır:

- poliakrilonitril
- polivinil alkol
- SBR
- BR
- EPDM
- polietilen.

Çözelti polimerizasyonu monomer + başlatıcı + çözücü içerir. Bu, zincir büyümesi polimerizasyonu için tercih edilen yöntemdir. Çözücü, ısı dağılımına yardımcı olur ve reaksiyon karışımında hızlı viskozite birikmesini azaltır.

Polimer çözücü içinde çözünür olabilir veya olmayabilir; ikinci durumda (örn. stiren + metanol) polimer çözeltiden çöker (belli bir kritik molar kütlenin üzerinde).

2.4.6 Proseslerin özeti

Ticari polimerlerin çoğu, farklı uygulamalara yönelik olarak farklı özelliklere sahip ürünler elde etmek üzere bazılarının farklı işlemlerle üretilmesi gerektiğinden, 2.4.1 ila 2.4.5 Bölümlerinde açıklanan proseslerle farklı şekillerde üretilir. Tablo 2.2, bazı önemli polimerler için olası üretim yollarını özetlemektedir.

	PE	PP	PVC	PET	PS	PA
Süspansiyon	X	X	X		X	
Yığın	X	X	(X)	X	X	X
Emülsiyon			X			
Gaz fazı	X	X				
Çözelti	X					

Tablo 2.2: Bazı polimerler için ürün – proses matrisi

3 POLİOLEFİNLER

3.1 Genel bilgi

[1, APME, 2002, 2, APME, 2002, 15, Ullmann, 2001]

3.1.1 Polietilen

Polietilen, dünya çapında en çok üretilen polimer olup herkesin günlük hayatında yer bulmaktadır. PE en başından beri malzeme dünyasına bir katkı olarak görülmüş, ancak ilk zamanlardaki değeri elektrik kabloları için yalıtımla sınırlı kalmıştır. Günümüzde polietilenin gücü, kendine has özelliklerinde, geniş çapta kabul görmüş kullanışlılığında ve geniş uygulama potansiyelinde yatmaktadır.

Polietilen, yumuşak ve esnek veya rijit, sert ve sağlam ürünlere de dönüştürülebilir. Basit ve karmaşık tasarımlara sahip her boyuttan nesnelerde bulunur. Gündelik nesneler, ambalajlar, borular ve oyuncakların da aralarında olduğu çeşitli nesnelere dönüştürülebilir.

Dünya polietilen tüketimi, ortalama ekonomik büyüme rakamlarının üzerinde büyümektedir. 2001 yılında dünyadaki toplam kullanım 62 milyon ton olarak tahmin edilmiştir; bu, dünya çapında kişi başına ortalama yaklaşık 10 kg anlamına gelir. Batı Avrupa'da 2001 yılında kullanılan polietilen hacmi 11 milyon tona (yaklaşık 35 kg/kişi) yakındı. Tablo 3.1, 1987 ile 2001 yılları arasında polietilen tüketiminin büyümesini göstermektedir.

	1987	1996	2001
Batı Avrupa (kt/yıl)	6873	9755	11330
Doğu Avrupa (kt/yıl)	2177	1720	3110
Dünyanın geri kalanı (kt/yıl)	24713	38500	49100

Tablo 3.1: Polietilen tüketiminin büyümesi

Polietilen ürünler halen kağıt veya metal gibi geleneksel malzemelerin yerini almaktadır. Üç ana polietilen türü ayırt edilebilir. Bu ana türler toplandığında, polietilen kullanımının %90'ından fazlasına karşılık gelmektedir.

Polietilen tüm Avrupa'da üretilmektedir. Tesislerin geneli, hammadde tedarik ettikleri rafinerilerin yakınındadır. Polietilenin ana üretim yerleri (Batı Avrupa) Tablo 3.2'de gösterilmiştir. Birleşmeler ve ortak girişim oluşumları nedeniyle, Avrupalı üreticilerin sayısı son birkaç yılda azalmıştır. Avrupalı üreticilerin bazıları dünya çapında polietilen üreten şirketlerin bir parçası olup, diğerleri sadece Avrupa'ya odaklanır. Dünyanın en büyük PE üreticileri Dow, ExxonMobil ve Equistar'dır ve bunları Borealis ve Basell takip etmektedir. Bunlardan yalnızca Equistar Avrupa'da üretim yapmamaktadır. Kalan dört şirketin yanı sıra Polimeri Europa, DSM, BP, Repsol, Atofina ve BP ile ortak girişim oluşturan Solvay Avrupa'daki diğer önemli üreticilerdir.

Ülke	Üretim yeri sayısı	Ürünler
Avusturya	1	LDPE, HDPE
Belçika	8	LDPE, HDPE
Finlandiya	1	LDPE, LLDPE, HDPE
Fransa	11	LDPE, LLDPE, HDPE
Almanya	11	LDPE, LLDPE, HDPE
İtalya	7	LDPE, LLDPE, HDPE
Hollanda	2	LDPE, LLDPE, HDPE
Norveç	1	LDPE, HDPE
Portekiz	1	LDPE, HDPE
İspanya	5	LDPE, LLDPE, HDPE
İsveç	1	LDPE, LLDPE, HDPE
Birleşik Krallık	3	LDPE, LLDPE, HDPE

Tablo 3.2: 2001 yılında Batı Avrupa'daki başlıca polietilen üretim tesisleri

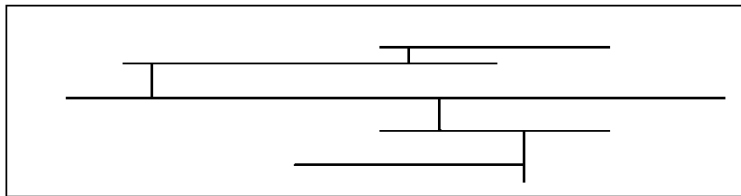
Ürünün fiziko-kimyasal özelliklerine bağlı olarak, farklı polietilen türleri ayırt edilir. Farklı ürün türleri, ana ayrımın son ürün yoğunluğu olduğu farklı üretim süreçleri gerektirir.

3.1.1.1 Alçak yoğunluk polietilen (LDPE)

Alçak yoğunluk polietilen, en eski polietilen türüdür. Yüksek basınçlı proseste üretilir. Çok dallı moleküler yapısı nedeniyle yumuşak, sert ve esnek bir polietilen türüdür. LDPE tipik yoğunluğu 915 ile 935 kg/m³ arasındadır. Deforme olduğunda doğal esnekliğinden dolayı orijinal şeklini geri kazanabilir. 'Yüksek basınçlı' polietilen, daha yüksek bir eriyik akış indeksi (MFI) gösterir ve bu nedenle diğer polietilen türlerinin çoğundan daha kolay işlenir.

Kapaklar gibi güçlü, esnek ürünler için kullanılır. Uzun süredir yalıtım malzemesi olarak kullanılmaktadır. Günümüzde en popüler uygulaması filmidir, örnek olarak taşıyıcı torbalar, ambalajlama malzemesi ve tarımsal film kaplama verilebilir.

Şekil 3.1, alçak yoğunluk polietilenin oldukça dallanmış moleküler yapısını göstermektedir.

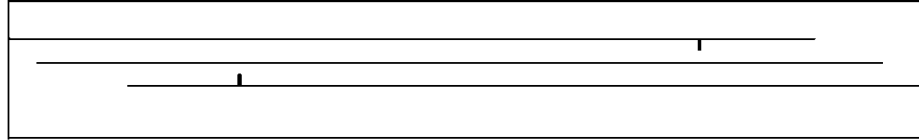


Şekil 3.1: LDPE moleküler yapısı

3.1.1.2 Yüksek yoğunluk polietilen (HDPE)

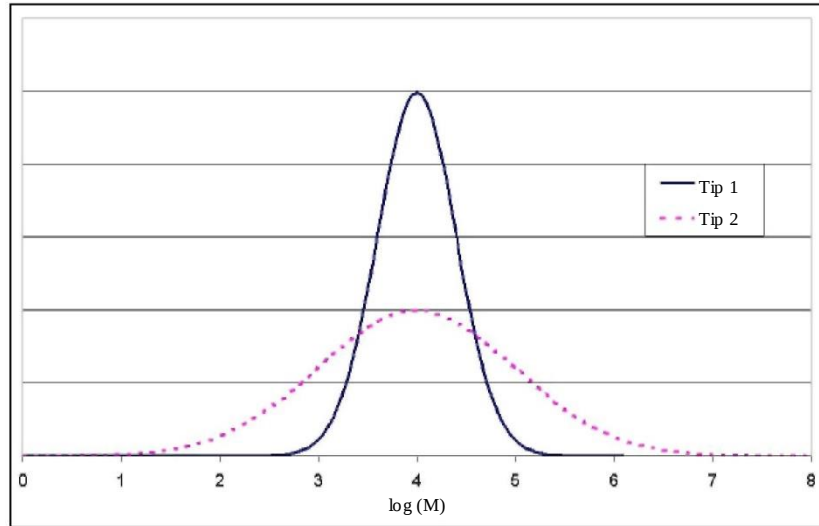
Yüksek kristalliliğinden dolayı yüksek yoğunluk polietilen, farklı polietilen türleri arasında en sert ve en az bükülebilir olandır. HDPE neredeyse hiçbir yan dala sahip değildir. Bu nedenle yoğunluk her zaman 940 kg/m^3 'ten fazladır. Rijit ve biraz sert özelliği, pek çok çeşit uygulama için kullanışlıdır.

Şekil 3.2, yüksek yoğunluklu polietilenin neredeyse lineer olan moleküler yapısını göstermektedir.



Şekil 3.2: HDPE moleküler yapısı

Moleküler kütle dağılımlarına göre, Şekil 3.3'te gösterildiği gibi iki ana HDPE türü ayırt edilebilir. Dar bir moleküler kütle dağılımına sahip olan tip 1, örneğin meyve, sebze veya içecek kasaları yapmak için kullanılır. Daha geniş bir moleküler kütle dağılımına sahip olan tip 2, şeffaf olmayan şişelerde, kaplarda ve borularda bulunabilir. HDPE oldukça rijit olmasına rağmen, tip 2 çok hafif ve çatlayabilen çok ince filmler yapmak için de kullanılabilir.



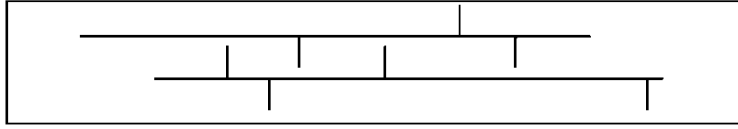
Şekil 3.3: HDPE molar kütle dağılımları

3.1.1.3 Lineer alçak yoğunluk polietilen (LLDPE)

Geliştirilen PE türlerinin sonuncusudur. HDPE ile benzerdir ancak kısa zincirli dalların daha fazla sayıda olması nedeniyle daha düşük kristallite sahiptir. Bu nedenle, yoğunluğu da daha düşüktür (normalde 940 kg/m^3 'ün altında). Yoğunluğu 930 ile 940 kg/m^3 arasında olan PE ise genellikle genellikle MDPE veya orta yoğunluk polietilen olarak adlandırılır.

LLDPE hem esnek hem de rijit ürünler yapmak için kullanılır. LLDPE genellikle daha ince filmler yapmak üzere önceden bahsedilen malzemelerden biriyle karıştırılarak kullanılır. Çok katmanlı filmlerden oluşan ambalajlarda da kullanılır. LLDPE çok serttir ve şeklini korur. Bu özellikler, kapaklar gibi daha büyük nesnelerin üretimi için kullanışlıdır.

Şekil 3.4, belirli komonomerlerin neden olduğu, tipik olarak görülen kısa zincirli dallara sahip LLDPE'nin moleküler yapısını göstermektedir.



Şekil 3.4: LLDPE moleküler yapısı

3.1.2 Polipropilen (PP)

[15, Ullmann, 2001, 16, Stuttgart-University, 2000]

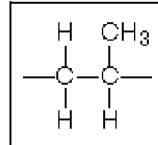
Polipropilen (PP), ekonomik açıdan en önemli termoplastik malzemelerden biridir. 2002 yılında Batı Avrupa üretimi yaklaşık 8000 kt'a ulaşmıştır. 2000 – 2002 yılları için Batı Avrupa polipropilen üretiminin gelişimi Tablo 3.3'te gösterilmektedir. Polipropilen, gıda ambalajları, tekstiller, otomotiv bileşenleri, tıbbi cihazlar ve tüketim malları gibi son derece geniş bir uygulama yelpazesinde şeffaf veya pigmentli olarak bulunur.

Yıl	2000	2001	2002
Üretim hacmi	7004 kt	7230 kt	7805 kt

Tablo 3.3: 2000 – 2002 arasında Batı Avrupa polipropilen üretimi

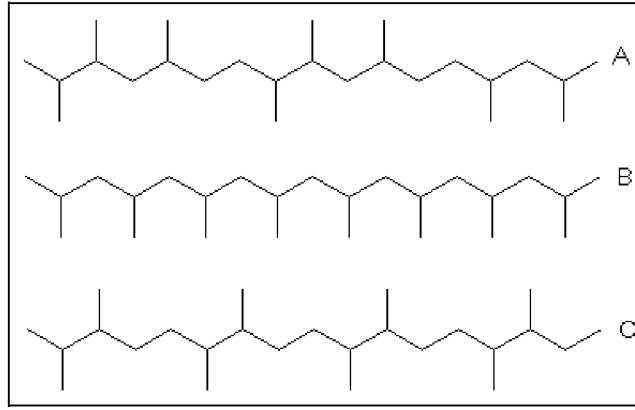
Polietilene gibi polipropilen de Avrupa'nın bütününde, hatta çoğu durumda aynı sahalarda ve aynı şirketler tarafından üretilmektedir.

Polipropilenin özellikleri, uygulanan polimerizasyon işlemi ve kullanılan katalizörler tarafından kesin olarak belirlenir. Şekil 3.5'te gösterildiği gibi, PP'nin temel birimi üç karbon ve altı hidrojen atomundan oluşur.



Şekil 3.5: Polipropilenin temel birimi

PP lineer bir polimerdir ve poliolefin olarak sınıflandırılır. Metil (CH₃) grubu karakteristiktir. Bu grupların ana -CC- zincirine göre uzamsal dizilimine bağlı olarak, düzensiz bir CH₃ dizilimiyle ataktik PP (aPP), CH₃ gruplarının karbon zincirinin bir tarafında yer aldığı izotaktik PP (iPP) ve Şekil 3.6'da gösterildiği üzere alması CH₃ dizilimiyle sindiyotaktik PP (sPP) arasında ayırım yapılabilir. Dokunsallığın artırılması (CH₃ diziliminin düzenliliği), kristallilik derecesi, akış sıcaklığı, kopma mukavemeti, rijitlik ve sertlikte bir artışa yol açar.



Şekil 3.6: Polipropilenin moleküler yapıları

- A) ataktik polipropilen
- B) izotaktik polipropilen
- C) sindiyotaktik polipropilen

Mevcut durumda izotaktik polipropilen endüstrinin büyük ilgisini çekmektedir (kristalizasyon derecesi %40 ila 60'tır). Kristal olmayan ataktik PP, PP kopolimerlerinde elastomer bileşenleri olarak kullanılır. Sindiyotaktik PP'nin üretimi ancak son zamanlarda katalizör araştırmalarında kaydedilen ilerleme sayesinde mümkün olmuştur. Daha yavaş ve iPP ile aynı ölçüde kristalleşmekle birlikte yüksek esneklik özelliğine sahiptir.

PP, neredeyse hiç gerilim çatlağı göstermez, bir homopolimer kadar kırılgandır (ancak polimer karışımlarında darbeye dayanıklıdır), ısı altında polietilenden daha yüksek boyutsal dengeliliğe sahiptir ve oksitlenmeye karşı daha az dirençlidir. Kristalleşme düzeyi, erime aralığı, kopma mukavemeti, rijitlik ve sertlik gibi parametreler artan izotaktik payla birlikte yükselir. PP karmaşık bir yapıya sahiptir ve dört farklı üst yapının tanımlanması mümkündür. Oksijene ve yüksek enerjili radyasyona maruz kalma, kırılganlığa ve PP ayrışmasına yol açar. Doğal PP büyük ölçüde yarı saydamdır (örneğin PP filmleri oldukça şeffaftır), stabilizasyon olmadan UV'ye karşı dirençli değildir, su iticidir, oksitleyici olanlar dışında asitlere, sodalı sulara, tuzlu çözeltilere, çözücüye, alkole, suya, meyve sularına, süte ve bunlara ek olarak yağlara, grese ve deterjanlara kimyasal olarak dayanıklıdır. PP aromatik ve klorlu hidrokarbonlara, benzene, benzine ve güçlü oksitleyicilere karşı dayanıklı değildir.

Polipropilen oldukça yüksek bir erime noktasına, düşük yoğunluğa, iyi sertliğe ve sağlamlığa sahiptir. Bu özellikler, kristallik derecesine ve ürüne dahil edilen komonomer tipine ve seviyesine bağlıdır. Polipropilen ürünler, düşük sıcaklık özelliklerini değiştirmek için kauçukla veya sertliği ve boyutsal dengeliliği artırmak için mineral dolgu maddeleri veya cam elyaflarla bir araya getirilebilir.

3.2 Poliolefinlerin üretiminde uygulanan prosesler ve teknikler

[2, APME, 2002, 16, Stuttgart-University, 2000]

3.2.1 Alternatif prosesler

3.2.1.1 Alçak yoğunluk polietilen prosesleri

Yüksek basınçlı LDPE süreci oldukça genelleşmiştir ve tasarımın genel hatları şirketler arasında değişiklik göstermez. Ana farklılık, boru tipi veya otoklav olabilen reaktör türüdür. Boru tipi veya otoklav reaktörü arasındaki seçim esas olarak istenen ürün doğrultusunda belirlenir. İlkesel olarak, iyi optik özelliklere sahip reçineler yapmak için boru tipi proses tercih edilirken, iyi ekstrüzyon kaplama reçineleri ve daha homojen kopolimer ürünlerinin elde edilmesi ancak otoklav prosesiyle mümkündür. Genel amaçlı ürünler her iki teknolojiye de üretilir. Boru tipi proseste elde edilen etilen dönüşüm seviyesi tipik olarak otoklav prosesinden daha yüksektir, ancak otoklav prosesindeki tipik olarak daha düşük çalışma basıncı seviyesi nedeniyle üretilen ton polietilen başına nihai enerji tüketimi her iki proses için de aynı olabilir. Dönüşüm seviyesini ve ayrıca enerji tüketimini etkileyen önemli faktörler şunlardır:

- üretilen polietilen reçinenin moleküler ağırlık dağılımı (MWD): geniş MWD ürünleri, dar MWD ürünlerinden daha yüksek etilen dönüşüm seviyelerinde üretilir
- ısı aktarımı: boru tipi proses için, ısı aktarım kapasitesi genişletilerek (reaktörün uzatılmasıyla ve/veya ısı aktarım katsayısının iyileştirilmesiyle ısı alışverişi alanının artırılması) istenen ürün kalitesi korunarak etilen dönüşümü daha da artırılabilir (%5 ila 15 dönüşüm artışı)
- başlatma sistemi: başlatma sisteminin optimizasyonu, aynı ürün özellikleri için daha yüksek bir dönüşüm düzeyine yol açabilir. Otoklav prosesi tipik olarak organik başlatıcılarla çalıştırılır. Boru tipi tesisler başlatma sisteminde sadece oksijen, peroksitler/oksijen veya sadece peroksit ile çalıştırılabilir. Başlatıcı olarak peroksitlerle çalışan boru tipi reaktörler, yalnızca oksijenli başlatma sistemi kullanan reaktörlerden tipik olarak daha yüksek dönüşüm seviyesine ulaşır. Bir organik başlatıcının eklenmesi, başlatıcının enjeksiyonu için peroksit taşıyıcı olarak hidrokarbon çözücülerin kullanılmasını gerektirecektir.

Bu nedenle, reaktör seçimi (boru tipi veya otoklav) ve uygulanan teknolojinin durumu, dönüşüm seviyesini, gerekli çalışma basıncını ve ayrıca enerji tüketimini etkileyecektir; ancak uygulama için ürün tasarımı ve kalite gereksinimleri bu parametreler üzerinde daha da ciddi bir etkiye sahip olabilir. Hedef uygulamadaki ve MWD kalite gereksinimlerindeki farklılık, üretilen reçineler arasında kolaylıkla %20'lik bir dönüşüm seviyesi ve enerji gereksinimi farkına yol açabilir. Ürün karması ve kalite hedeflerindeki farklılıklar, aynı teknoloji ve donanımı kullanan tesisler için enerji tüketimindeki %10'luk bir sapmayı kolayca açıklayabilir.

3.2.1.2 Lineer alçak yoğunluk polietilen prosesleri

LLDPE üretimi için ana prosesler gaz fazı ve çözelti prosesleridir. Avrupa'da LLDPE üretimi için gaz fazı ile çözelti prosesleri arasındaki oran yaklaşık olarak 60'a 40'tır. Proses seçimi aşağıdaki faktörlere dayanmaktadır:

- istenilen ürün özellikleri
- α -olefin seçimi
- ürün yoğunluğu
- ünimodal veya bimodal moleküler ağırlık dağılımı
- teknolojiye erişim
- genel ekonomik boyut.

Gaz fazı prosesi, komonomer olarak bütün-1 ile yapılan polimerleri üretmek için tercih edilen proses iken, komonomer olarak okten-1 bazlı ürünlerin imalatı için çözelti prosesi tercih edilir. Hekzen-1 her iki proste de kolaylıkla uygulanabilir. Heksen-1 ve okten-1 reçineleri, bütün-1 bazlı reçinelerden daha iyi mekanik özelliklere sahiptir.

Gaz fazı prosesinde, polimer katı fazda tutulurken, monomer ve komonomer, akışkan yatağı muhafaza etmek ve ısıyı gidermek için gaz üzere taşıyıcı olarak kullanılır. Katı hal gereksinimi, azami işletim sıcaklığı ve polimerin düşük yoğunluk kapasitesi açısından sınırlama getirir. En yeni nesil gaz fazı prosesleri, ısı gidermeyi ve reaktör üretkenliğini büyük ölçüde iyileştiren yoğunlaşma modunda çalıştırılabilir. Bu amaçla prosese bir komonomer (heksen-1) ve/veya 'yoğunlaştırılabilir' bir çözücü (örneğin heksan) eklenir. Bu bileşenlerin geri dönüşüm döngüsünde yoğunlaştırılmasıyla ısı giderme kapasitesi büyük ölçüde arttırılır. Gaz fazı LLDPE prosesleri HDPE de üretebilir (Bölüm 3.2.3.2).

Çözelti prosesinde polimer, çözücü/komonomer fazında çözülür. Daha yüksek α -olefinler, hidrokarbon çözücüyle (tipik olarak C6 ila C9 aralığında) iyi bir karışım oluşturur; bütün-1'in komonomer olarak uygulanması ise tek faz koşullarını sağlamak için daha yüksek bir çalışma basıncı gerektirebilir. Çözelti süreci, polimer yoğunluk kapasitesi açısından çok farklı sonuçlara izin verir. Çözelti reaktörleri tipik olarak ısı değişimsiz olarak çalıştırılır, ancak reaktör sistemine dolaşım soğutucuları dahil etmek mümkündür. Soğutucuların kullanılması, reaktör atık suundaki polimerin çözücüye oranını iyileştirecek ve böylece çözücü fraksiyonunun buharlaştırılması için gereken enerjiyi azaltacaktır. Ulaşılabilir polimer/çözücü oranında, katalizör sisteminin azami işletim sıcaklığı, ısı giderim kapasitesi ve izin verilen azami izin verilebilir proses viskozitesi ile sınırlayıcı olabilir. Proses viskozitesi, reaktör karıştırma ve/veya ısı aktarımı çıkarma kapasitesini olumsuz etkilememelidir.

Reaktör sisteminde polimerin gerekli fiziksel durumu (katı veya çözücü içinde çözünmüş) reaktör sistemlerine birbirinden tamamen farklı iki işletim sıcaklığı rejimi getirir; gaz fazı prosesi için polimer erime sıcaklığının altında, çözelti prosesi için üstündedir. Bu reaktör işletim sıcaklığı farklılığı, reaktör üretkenliği ile gerekli hacim farklılıklarında, ve zaman içinde ürün değişiminde kendini gösterir. Çözelti prosesi, daha küçük reaktör hacimlerine ve zaman içinde daha kısa ürün değişimine sahiptir.

Her iki proses de ünimodal ve bimodal moleküler ağırlık dağılımları üretebilir. Halihazırda, bimodal MWD'lerin çift reaktör sistemlerinde üretilmesi gerekebilir. Enerji yoğunlurlar, daha fazla sermaye gerektirirler ve kontrol karmaşıklığını arttırırlar. Bazı ruhsat sahipleri, bimodal kapasiteye sahip çift bölgeli bir katalizör kullanarak tek bir reaktörle benzer ürün kalitesine ulaştıklarını iddia etmektedir.

Gaz fazı proses teknolojisi yaygın olarak mevcuttur ve Univation, BP, Basell vb. çeşitli teknoloji sağlayıcıları tarafından sunulmaktadır. Prensipde gaz fazı proseslerinin kurulumu genelleşmiştir, yoğunlaştırma modu, çift reaktör işletimi, katalizör sistemi vb.ne ilişkin tescilli bilgi ise patentlerle korunmaktadır.

Çözelti prosesinin genelleşmesi daha düşük düzeydedir. Çözelti prosesi teknolojisinde güçlü bir teknoloji dayanağına sahip şirketler arasında Mitsui, Nova Chemicals (Sclairtech süreci), Dow ve DSM (Stamicarbon Compact süreci) bulunmaktadır. Proses kurulumundaki ve çalışma koşullarındaki farklılıklar tescilli bilgi olarak kabul edilir.

3.2.1.3 Yüksek yoğunluk polietilen prosesleri

Bulamaç süspansiyonu ve gaz fazı prosesleri, yüksek yoğunluk polietilen üretmek için iki ana işlem kategorisidir. HDPE prosesleri aşağıdaki alt kategorilere ayrılabilir:

- karıştırmalı tank reaktörü(leri) ve seyreltici olarak C5 ila C9 hidrokarbon içeren bir süspansiyon prosesi
- çevrim reaktörü(leri) ve seyreltici olarak heksan içeren bir süspansiyon prosesi
- çevrim reaktörü(leri) ve seyreltici olarak izobütan ile bir süspansiyon prosesi
- akışkan yataklı reaktörlü bir gaz fazı prosesi
- seyreltici olarak propan kullanan bir çevrim reaktörü ile seri halinde akışkan yataklı reaktörden oluşan bir süspansiyon/gaz fazı prosesi kombinasyonu.

Prosesler ve bu prosesler tarafından üretilen ürünler arasındaki temel farklılık noktaları şunlardır:

- uygulanan soğutma modu. Çözücünün buharlaşması ve yoğunlaştırılması, çevrimin harici olarak soğutulması, gaz halindeki geri dönüşüm akışının soğutulması, burada yoğunlaşabilir çözücü kullanılabilir
- tek veya çift reaktör sistemleri
- birincil ve ikincil reaktörde üretilen polimerlerin karışım oranı
- polimer mumlarını çıkarma yetisi
- uygulanan katalizör sistemleri: Ziegler-Natta, krom veya metalosen katalizörleri
- uygulanan çözücü tipi: süperkritik propandan C9 çözücüsüne kadar değişiklik gösterir.

Yeni bir büyük ölçekli tesis için proses seçimi, proses verimliliği ve ürün karışımı kapasitesinin olabilecek en iyi kombinasyonuna bağlı olacaktır. Bu üreticiden üreticiye değişebilir.

HDPE proses teknolojisi için seçenekler kümesi geniştir ve Asahi, Basell, Borealis, BP, Chevron/Phillips, Solvay, Univation gibi şirketleri içerir.

3.2.2 Alçak yoğunluk polietilen

LDPE üretimi için iki tip reaktör kullanılır: ya karıştırılan bir kap (otoklav) ya da boru tipi reaktör. Otoklav reaktörü ısı değişimsiz çalışır. Boru tipi reaktör bir ceket ile soğutulur. Otoklav reaktörü, 4 ila 16 arasında bir uzunluk-çap oranına (L/D) sahiptir. Boru tipi reaktörlerin L/D oranları 10000'in üzerindedir. Boru tipi reaktörlerde kullanılan yüksek basınçlı boruların iç çapları 25 ile 100 mm arasında değişmektedir. Çalışma basıncı, otoklav reaktörü için 100 ila 250 MPa (1000 - 2500 bar) ve boru tipi reaktör için 200 - 350 MPa (2000 - 3500 bar) arasındadır. LDPE süreçleri için temel bir akış şeması Şekil 3.7'de gösterilmiştir.

Kullanılan farklı tipte reaktörler dışında, otoklav ve boru tipi reaktör prosesleri çok benzerdir. Bununla birlikte, iki tip reaktör, farklı moleküler yapıya sahip ve bu nedenle farklı uygulamalarda kullanılan ürünler üretir.

Modern parçalayıcılar, ilave saflaştırmaya ihtiyaç duymadan yüksek basınçlı proseste kullanılmak üzere yeterli saflıkta etilen üretir. Taze etilen yüksek basınçlı tesise normalde bir boru hattı şebekesi üzerinden iletilir. Yüksek basınç tesisi parçalayıcı ile aynı yerde bulunuyorsa, etilen doğrudan parçalayıcıdan verilebilir.

Besleme basıncı 1 ila 10 MPa arasında değişebilir. İlk kompresör (birincil veya orta basınçlı kompresör), etilen basıncını 20 – 30 MPa'a yükseltir. Sıkıştırma adımlarının sayısı, tesise verilen etilenin basıncına bağlıdır. Bu basıncın 3 MPa'ın üzerinde olduğu durumda, birincil kompresör tipik olarak iki sıkıştırma aşamasına sahiptir. Etilen gazı, ekzotermik reaksiyon tarafından üretilen ısı için bir ısı havuzu olarak kullanıldığından, etilen gazı reaktörde tamamen polimere dönüştürülmez. Reaksiyona girmeyen gaz tekrardan prosese verilir. Bu geri dönüştürülmüş etilen, birincil kompresörün çıkış deşarjında taze etilen ile birleştirilir. Bir araya gelen gaz akışları, yüksek basınçlı kompresörün emişine beslenir. Bu kompresör, reaktörün basıncını iki adımda 150 – 350 MPa'a kadar yükseltir. Proses gazı, iki sıkıştırma adımı arasında soğutma suyu ve/veya soğutulmuş su ile soğutulur.

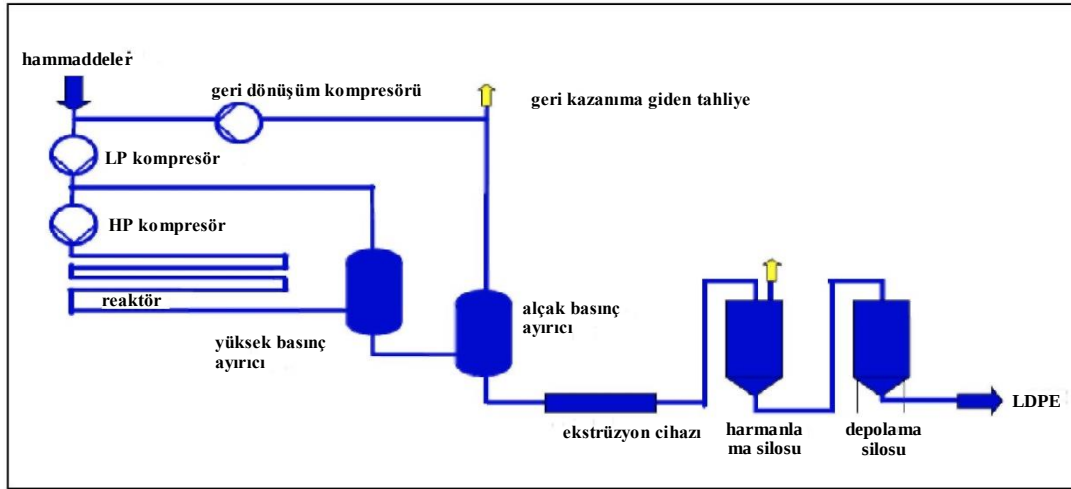
Polimerin uygulama özelliklerini uyarlamak için farklı başlatma sistemleri ve zincir aktarım ajanları (değiştirici) kullanılır. Oksijen veya organik peroksitler tipik olarak kullanılan başlatıcılardır. Üretilen polimerin moleküler ağırlık dağılımını kontrol etmek için monomer akımına polar değiştiriciler (aldehitler, ketonlar veya alkoller) veya alifatik hidrokarbonlar beslenir.

Reaktör, ısı sürüklenme reaksiyonu meydana gelmesi durumunda reaktör içeriğinin derhal tahliye edilmesini garanti eden basınç tahliye cihazları ile korunur. Etilenin ısı sürüklenme reaksiyonu, basınç ve sıcaklıkta keskin bir artışa, bu artış ise acil tahliye sisteminin devreye girmesine neden olur. Hızlı tepki gereksinimi nedeniyle, reaktörün acil durum tahliye sistemleri, reaktör içeriğini havaya verir.

Çalışma basıncı, reaktör çıkışındaki bir vana tarafından kontrol edilir. Basınç, bu yüksek basınç vanası tarafından reaktör basıncından 15 - 30 MPa'a düşürülür. Etilen polimer karışımı, basınç düşüşünden dolayı ısındığından (Ters Joule Thomson etkisi olarak adlandırılır), reaksiyon karışımı, reaktörün çıkışında bir eşanjörde soğutulur. Polimer ve reaksiyona girmemiş gaz, 15 – 30 MPa'da çalışan bir birinci ayırıcıda (HPS veya yüksek basınçlı ayırıcı) ayrılır. HPS'den gelen reaksiyona girmemiş gaz akımı daha sonra bir dizi soğutma suyu soğutucusunda soğutulur. Düşük basınçlı buhar üretmek için ekzotermik reaksiyon ısısının bir kısmı bu bölümde geri kazanılabilir. Bu buhar dahili olarak tüketilerek işlemin enerji verimliliği önemli ölçüde iyileştirilebilir. Tipik olarak, her bir soğutucunun ardından, mumsu oligomerlerin geri dönüştürülmüş gazdan çıkarıldığı daha küçük bir ayırıcı gelir. HPS'de reaksiyona girmemiş gazın büyük kısmı polimerden çıkarılsa da, çözünmüş gazı erimiş polimerden neredeyse tümüyle çıkarmak (ağırlıkça < %1) için en az bir ek ayırma aşaması gereklidir. Bu ayırma adımı, 0,15 MPa'a kadar inen çalışma basınçlarında düşük basınçlı bir ayırıcıda (LPS, ekstrüzyon hunisi olarak da adlandırılır) gerçekleştirilir. Bu ayırma adımındaki basınç miktarı, son üründe düşük kalıntı etilen monomeri seviyesi ile sıkılaşmada enerji tasarrufu ihtiyaçları arasında bir ödünleşime dayanır. Bu ikinci ayırma adımı polimerden ayrılan gaz da prosese geri döndürülür. Taze etilenin besleme basıncına kadar birkaç sıkıştırma aşamasından geçer. Küçük bir yan akım, işlemdeki safsızlık birikmesini sınırlamak için parçalayıcıya veya tahsis edilmiş bir arıtma ünitesine geri gönderilir.

Düşük basınçlı ayırıcı (LPS), çoğu durumda, doğrudan bir sıcak eriyik ekstrüzyon cihazına takılır. Polimer doğrudan bu sıcak eriyik ekstrüzyon cihazına beslenir ve bir sualtı peletleyici makinesinde peletlenir. Ürün uygulaması tarafından gerektiriliyorsa, ek maddeler eriyik polimere ekstrüzyon cihazında ilave edilebilir. Peletlemeden sonra ürün kurutulur, geçici olarak depolanır ve kalite açısından test edilir. Gerekirse ürün, polimerizasyon sırasında oluşan küçük kalite değişimlerini düzeltmek için özel olarak tasarlanmış silolarda harmanlanır. Ara depolama sırasında, ürünlerdeki son kalıntı etileni çıkarmak için ürünün gazı hava ile giderilir. LPS'de daha yüksek basınçlar kullanılıyorsa, kalıntı etileni üründen çıkarmak için gaz giderici sıcak eriyik ekstrüzyon cihazları kullanılabilir. Kalite kontrol, gazdan arındırma ve harmanlama işlemlerinden sonra ürün pnömatik olarak depolama silolarına taşınır veya doğrudan paketleme veya yığın yükleme alanlarına gönderilir.

Kullanılan yüksek işletme basıncı nedeniyle özel teçhizat ve teknoloji gereklidir. Temel işletim özellikleri ve tasarım detayları çoğunlukla tescilli bilgi olarak ele alınır. Reaktörler için tasarım kuralları, kalın duvarlı kaplar ve borular için olanlarla aynıdır. Yüksek basınç, pistonlu kompresörlerin ve pompaların kullanılmasını gerektirir. Yüksek basınç işleminde kullanılan en tipik ve önemli kompresör, bazen hiper kompresör olarak da adlandırılan yüksek basınçlı kompresördür. Bu kompakt makinelerde, silindirlerdeki piston segmanları boyunca gaz sızıntısıyla meydana gelen kayıplar, normalde LDPE prosesinde dahili olarak geri dönüştürülür.



Şekil 3.7: LDPE üretimini gösteren akış şeması

3.2.2.1 Otoklav reaktörü

Otoklav reaktörü, iyi karıştırma kalitesi elde etmeye yönelik bir karıştırıcıya sahiptir ve ısı değişimsiz bir CSTR (sürekli karıştırılmalı tank reaktörü) olarak çalışır. Otoklav reaktörlerinin hacimleri, 250 litre (1960'ların reaktörleri) ile daha yeni reaktörler için 1500 litre arasında değişebilir. Kalma süresi kullanılan teknolojiye bağlı olarak 30 - 60 saniye arasında değişebilmektedir. Çoğu teknolojiye, karıştırıcıyı çalıştıran elektrik motoru, reaktörün üst bölgesinin içine yerleştirilmiştir. Reaktöre giren etilen motoru soğutmak için kullanılır.

Reaktörün uzun formu, üretim gerekliliklerinden kaynaklanmaktadır (kalın duvarlı dövmeden imal edilmiştir). Otoklavın uzunluk/çap oranı (L/D) da gerekli ürün özelliklerine göre belirlenir. Daha uzun otoklavlar, reaktörü birden fazla bölgeye ayırarak reaktör uzunluğu boyunca sıcaklık profillerinin geliştirilmesine olanak tanır. Farklı sıcaklık profillerinin kullanılması, ürün özelliklerine müdahale edilmesine olanak tanır. Reaksiyon sıcaklığı, başlatıcı olarak işlev gören kontrollü miktarlarda organik peroksit enjeksiyonu yoluyla her sıcaklık bölgesinde kontrol edilir. Bu başlatıcılar, sıcaklığın etkisi altında ayrışır ve polimerizasyon reaksiyonunu başlatan serbest radikalleri üretir. Sıcaklığı belirli bir ayar noktasında tutmak için farklı tipte başlatıcılar kullanılır. Gaz akımı ile reaktörden çıkmadan önce başlatıcıların tamamen tüketilmesi önemlidir. Reaktörden aşırı miktarda serbest radikal çıkarsa, polimerizasyon reaksiyonu reaktörün dışında devam edebilir. Bu, süreçte aksamalara ve ürünlerde kalite eksikliğine neden olur. Başlatıcılar bir hidrokarbon çözücü içinde çözülür. Bu çözelti, kabın duvarındaki yan deliklerden enjekte edilir. Bazı teknolojiler, kontrollü miktarda etilen gazı enjekte etmek için bu yan delikleri de kullanır. Bu gazın soğutma etkisi, reaktördeki sıcaklıkları kontrol etmek için kullanılır. Otoklav reaktörlerinin çalışma sıcaklıkları 180 ile 300 °C arasında değişmektedir. Reaktör duvarlarında ayrıca termo elemanlarının ve basınç tahliye cihazlarının montajına yönelik delikler bulunur.

Etilenin yüksek basınçlı polimerizasyonunda, taze etilen ekzotermik polimerizasyon reaksiyonu tarafından üretilen ısı için ısı havuzu olarak kullanılır. Isı değişimsiz koşullarda polimere dönüşüm aşağıdaki formülle hesaplanır:

$$\text{Dönüşüm (\%)} = 0,075 * (\text{reaksiyon sıcaklığı} - \text{etilen giriş sıcaklığı}).$$

3.2.2.2 Boru tipi reaktör

Ticari boru tipi reaktörler tipik olarak 1000 ila 2500 metre uzunluğundadır. Beton bir bölme içinde serpantin benzeri bir yapıda yer alan her biri 10 ila 15 metre uzunluğunda yüksek basınçlı borulardan oluşurlar. 1960'larda yüksek basınçlı boruların iç çapı 25 mm ile sınırlandırılmıştı. Yüksek mukavemetli malzemelerin metalurjisindeki son gelişmeler, 100 mm'ye kadar iç çapa (ID) sahip yüksek basınçlı boruların imalatına izin vermiştir. Bu yüksek basınçlı tüpler 2,1 ila 2,5 arasında $D_{\text{dış}}/D_{\text{iç}}$ oranlarına sahiptir. Polimerizasyon reaksiyonunun ilerlemesini takip etmek için reaktör boyunca termo elemanlar yerleştirilir. Otoklav reaktörüne gelince, reaktör boyunca seçilen yerlere başlatıcı ve taze etilen gazı girişleri ile basınç tahliye cihazları kurulur.

Reaktörün ilk bölümü ön ısıtıcı olarak kullanılır. Etilen sıcaklığı, reaksiyonu başlatmak için yeterince yüksek olmalıdır. Otoklav reaktörü için başlatıcı olarak sadece organik peroksitler kullanılırken, boru tipi reaktörde polimerizasyon reaksiyonunu başlatmak için gereken serbest radikalleri üretmek üzere oksijen de (hava) kullanılır. Bu nedenle, başlama sıcaklığı 140 °C (peroksitler) ile 180 °C (oksijen) arasında değişebilir. Başlatıcı olarak oksijen kullanıldığında, prosesin daha düşük basınç bölgelerindeki etilen gazına hava eklenir. Peroksit başlatıcılarda, eklenen miktar yüksek basınç pompalarının hızı ayarlanarak kontrol edilir. Polimer zincir uzunluğunun sıcaklık yoluyla kontrolü, polimer özelliklerine müdahale etmek için yeterli özgürlüğü sağlamaz. Bu nedenle, bir zincir aktarım ajanı (değiştirici) gereklidir. Tipik olarak polar değiştiriciler (aldehitler, ketonlar veya alkoller) kullanılır. Yüksek polimerizasyon sıcaklıklarında ise, normalde daha az aktif alifatik hidrokarbonlar bile kullanılabilir.

Bir başlatıcının veya bir etilen/hava karışımının reaktörün farklı noktalarında enjeksiyonu, nispeten yüksek sıcaklıklara sahip (pikler olarak adlandırılan) bir dizi bölge ve bunu takiben reaksiyon ısısının etilen/polimer karışımından giderildiği soğutma bölgeleri oluşturur. Bu sıcaklık pikleri/soğutma döngüleri, reaktörün uzunluğu boyunca birkaç kez tekrarlayabilir. Reaktörün duvarları boyunca ısı aktarımı nedeniyle, boru tipi reaktör, otoklavdan daha yüksek bir polimere dönüşüm oranına sahiptir. Yüzde 36'ya varan dönüşüm oranları elde edilir (otoklav reaktörleri yaklaşık %20'ye ulaşır). Polimere dönüşüm, ürünün özelliklerini etkiler. Daha yüksek dönüşüm oranlarında, dallanma derecesi artar.

Ekzotermik ısı, soğutma ceketleri aracılığıyla reaktörden geri kazanılabilir. Bu sayede düşük basınçlı buhar üretilebilir. Buhar üretimi, boru tipi reaktörü bir net düşük basınçlı buhar üreticisi yapabilir. Modern yüksek basınçlı tesisler, soğutma amacıyla tatlı su alımını en aza indirmek üzere kapalı soğutma suyu sistemleri kullanır. Aynı zamanda soğutma suyunun uygun şekilde şartlandırılması, proseste kullanılan yüksek mukavemetli malzemelerin korozyona karşı maksimum korunmasını sağlar.

3.2.2.3 Teknik parametreler

Ürün tipi	LDPE	LDPE
Reaktör tipi	boru tipi reaktör	otoklav reaktörü
Mekanik boyutlar	boru iç çap: 25 - 100 mm U/G ~ 10000 - 50000	hacim: 250 - 1500 litre
İşletim basıncı	200 - 350 MPa	100 - 250 MPa
İşletim sıcaklığı	140 - 340 °C	180 - 300 °C
Başlatıcılar	oksijen ve/veya organik peroksitler 0,2 - 0,5 g/kg PE	organik peroksitler 0,2 - 1g/kg PE
Polimere dönüştürme	% 36'ya kadar	% 20'ye kadar
Mevcut azami fabrika sığıması	300000 ton/yıl	200000 ton/yıl

Tablo 3.4: LDPE teknik parametreleri

3.2.2.4 Yüksek basınç prosesiyle yapılan diğer etilen bazlı polimerler

LDPE'nin yanı sıra, aynı yüksek basınç teknolojisi kullanılarak üretilen başka plastikler de vardır, örneğin:

- etilen-vinil asetat kopolimerleri (EVA)
- etilen-akrilik asit kopolimerleri (EAA)
- etilen metakrilik asit kopolimerleri (EMA)
- çoğu lineer alçak yoğunluk polietilen (LLDPE)
- çok alçak yoğunluk polietilen (VLDPE)
- ultra alçak yoğunluk polietilen (ULDPE).

Bu reçine aileleri, ticari ölçekte yüksek basınçlı proseslerde üretilir. Bu tür polimerleri üretmek için örneğin korozyon korumasında, soğutma kapasitesinde, ekstrüzyon teçhizatında ve komonomerleri saflaştırmadan sonra prosese geri dönüştürmeye yönelik proses ünitelerine ilişkin ek yatırım gereklidir.

EVA kopolimerleri hacim bazında en önemlileridir. Avrupa için toplam LDPE kopolimer pazarının 720 kt/yıl olduğu tahmin edilmektedir. EVA kopolimerlerinin hacmi 655 kt/yıl olup, bunun 450 kilotonu ağırlıkça %10 VA'nın üzerindedir.

Kopolimerler hakkında daha fazla bilgi Bölüm 3.3.2'de bulunabilir.

3.2.3 Yüksek yoğunluk polietilen

Yüksek yoğunluk polietilen (HDPE) üretimi için kullanılan iki ana proses türü vardır ve bu proseslerle hem tip 1 (dar moleküler ağırlık dağılımı) hem de tip 2 (geniş moleküler ağırlık dağılımı) HDPE üretilir:

- süspansiyon (bulamaç) prosesi
- gaz fazı prosesi.

Bu iki prosesin yanı sıra tip 1 HDPE çözelti prosesi ile de üretilir.

HDPE prosesleri normalde ya Ziegler tipi (titanyum bazlı) ya da Philips tipi (krom bazlı) destekli katalizör kullanır. Yakın geçmişte, metalosen katalizörleri de endüstriye giriş yapmıştır. Genel olarak, Ziegler katalizörü, tip 1 HDPE üretmek için tüm bu proseslerde kullanılabilir. Seyreltici olarak izobütan kullanan çevrim reaktörü ve gaz fazlı reaktör, daha yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü kullanılarak STR süspansiyon işlemlerinden daha yüksek sıcaklıklarda çalıştırılabilir. Bu nedenle ilk iki işlem, krom katalizörlerin kullanıldığı tip 2 HDPE üretimi için daha uygundur.

Çevrim reaktörü prosesleri ve gaz fazı reaktörü prosesleri normalde sadece bir reaktöre sahiptir. STR prosesleri ise makul bir fabrika sığasına ulaşmak ve Ziegler katalizörünün kullanıldığı tip 2 HDPE (geniş moleküler ağırlık dağılımı) üretimi için esneklik sağlamak üzere iki veya daha fazla reaktöre sahiptir.

Polimer yoğunluğunu kontrol etmek için bir komonomer (büten-1, heksen-1), molekül ağırlığı kontrolü için hidrojen kullanılır. Gaz fazı prosesi ile karşılaştırıldığında, bulamaç proseslerinin alçak yoğunluk polietilen üretme yetileri sınırlıdır, çünkü polietilenin seyreltici içindeki çözünürlüğü, polimerin yoğunluğu ile ters orantılıdır. Seyrelticideki çözünmüş polimer, yüksek viskoziteye ve reaktör ve aşağı akış yönündeki teçhizatın kirlenme riskinin artmasına neden olur. Heksandaki çözünürlük izobütandakinden daha yüksektir. Gaz fazı prosesinde çözünmüş polimer sorun teşkil etmez, bu nedenle farklı tip katalizörler kullanılarak hem HDPE hem LLDPE üretilir.

HDPE proseslerine ve parametrelerine bir genel bakış Tablo 3.5'te gösterilmektedir.

Proses tipi	Reaktör tipi	Reaktör sayısı	Seyreltici	Katalizör	Tip 1 HDPE	Tip 2 HDPE
Süspansiyon	STR	Tek	C5 - C8	Ziegler	Evet	Hayır
		Kademeli	C5 - C8	Ziegler	(Evet)	Evet
	Çevrim	Tek	C5 - C8	Ziegler	Evet	Hayır
		Tek	İzobütan	Philips	Hayır	Evet
		Tek	İzobütan	Ziegler	Evet	Hayır
		Kademeli	İzobütan	Ziegler	(Evet)	Evet
		Tek	İzobütan	Metalosen	Evet	Hayır
Gaz fazı	FBR	Tek	–	Ziegler	Evet	Hayır
		Tek	–	Philips	Hayır	Evet
		Kademeli	–	Ziegler	(Evet)	(Evet)
Kombine süspansiyon/gaz fazı	Çevrim/FBR	Kademeli	Propan	Ziegler	(Evet)	Evet
Çözelti	STR		C6 - C9		Evet	Hayır

Tablo 3.5: HDPE prosesine genel bakış

Geleneksel olarak, krom katalizörleri tip 2 HDPE ürünleri (geniş moleküler ağırlık dağılımı)

üretmek için tek çevrimli ve gaz fazlı reaktör proseslerinde kullanılırken, Ziegler katalizörleri dar moleküler ağırlık dağılımına (tip 1 HDPE) sahip ürünler için kullanılmıştır.

Ancak, kademe halinde en az iki reaktörün olduğu proseslerde, her bir reaktörü farklı koşullar altında çalıştırarak son ürünün moleküler ağırlık dağılımını ve komonomer dağılımını kontrol etmek (genişletmek) mümkündür. Bu şekilde üretilen ürünler normalde bimodal olarak adlandırılır ve genellikle aynı yoğunluk ve moleküler ağırlığa sahip ünimodal ürünlerden daha iyi performansa sahip oldukları kabul edilir. İki modlu HDPE üretiminde, karıştırmalı tank reaktörlerle beraber aynı zamanda çevrim reaktörleri de kullanılmaktadır.

Özellikle bimodal polietilen üretimi için, süperkritik propan içinde çalıştırılan bir çevrim ile takip eden bir akışkan yataklı gaz fazlı reaktörden oluşan bir ikili reaktör prosesi geliştirilmiştir. Bu reaktör kombinasyonu, hem molekül ağırlığı dağılımını genişletme hem de düşük yoğunluklu PE üretmeye yönelik esneklik sağlar. Bu şekilde bimodal son ürünün yoğunluk açısından çalışma aralığı LLDPE'den HDPE'ye tüm aralığı kapsamak üzere genişletilir.

Bulamaç proseslerinin bir dezavantajı, reaktörden gelen bulamaçta bulunan seyrelticinin polimer tozundan ayrılmasının ve reaktöre geri döndürülmeden önce saflaştırılmasının gerekmesidir. Bu işlem adımı, gaz fazı prosesi için karşılık gelen geri dönüşüm sisteminden daha karmaşık ve daha pahalıdır. Ağır yerine hafif seyreltici (izobütan, propan) kullanımı, yüksek kaynama noktası nedeniyle diğer türlü mümkün olmayan doğrudan bulamaç flaşı yoluyla seyrelticinin büyük kısmının ayrılmasına olanak sağlar.

3.2.3.1 Süspansiyon prosesleri

3.2.3.1.1 Karıştırmalı tank reaktörleri

Yıllar içinde, Ziegler katalizörlerinin kullanımına dayalı olarak çeşitli süspansiyon prosesi varyantları geliştirilmiştir. İlk tesislerde, üründen katalizör kalıntılarını gidermek için bir temizleme aşamasına ihtiyaç vardı. Katalizörlerin artan aktifliği sayesinde, birkaç yıldan fazladır bunun göz ardı edilmesi mümkün olmuştur. Modern karıştırmalı tank bulamaç tesisleri, seyreltici olarak genellikle heksan kullanır. Bazı eski tesisler, seyrelticinin polimerden giderilmesi için genellikle buharla sıyırma gerektiren daha ağır hidrokarbonlar kullanır.

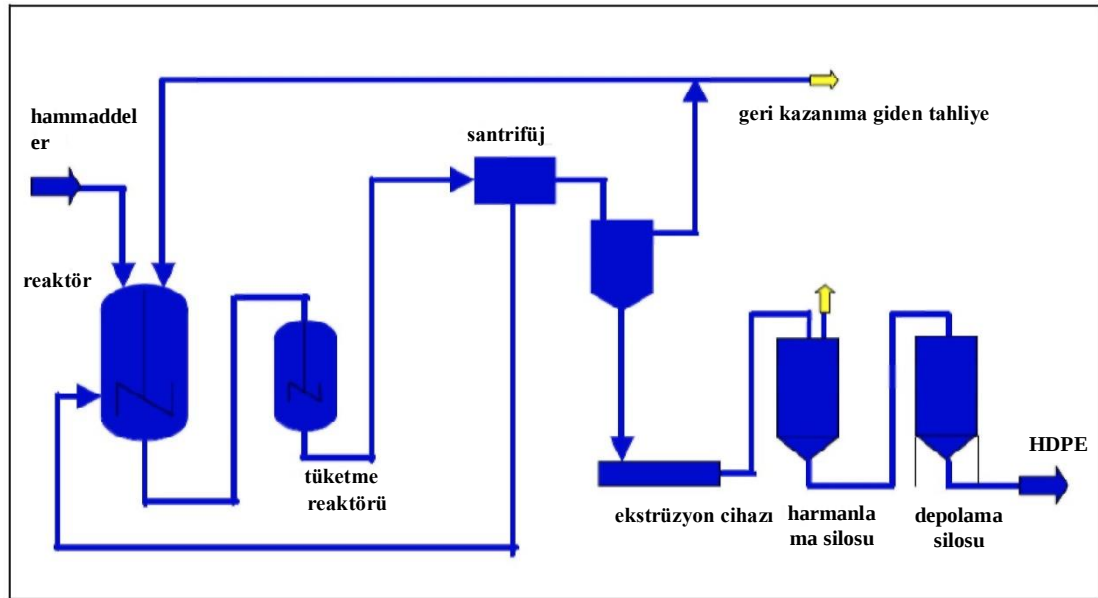
Şekil 3.8, tipik bir modern STR süspansiyon prosesinin süreç akış diyagramını göstermektedir. Akış şemasında sadece bir reaktör gösterilmektedir, ancak birkaç reaktörün seri bağlanması mümkündür. Reaktörlerdeki basınç 0,5 ile 1 MPa arasındadır ve 100 m³ hacme kadar büyük reaktörlerin yapımına izin verir. Reaksiyon sıcaklığı 80 ila 90 °C arasındadır ve seyreltici olarak heksan kullanılır.

Reaktöre giden ana besleme, geri dönüştürülmüş seyrelticiden oluşur. Etilen ve komonomer besleme akımları, eser miktarda katalizör zehirini ortadan kaldırmak için artma yataklarından geçirilir. Kontrollü miktarda etilen monomeri, bir komonomer ve hidrojenin yanı sıra bir katalizör/kokatalizör (alkil alüminyum) karışımının süspansiyonu reaktöre beslenir. Takip eden 'tüketme' reaktöründe, çözölmüş etilenin neredeyse tümü tüketilir. Kalan etilen geri kazanılarak yakındaki bir parçalayıcıya geri gönderilebilir veya gaz yakıt olarak kullanılabilir.

Bulamaçtaki polimer derişimi önemli bir proses parametresidir. Yüksek derişim, belirli bir reaktör hacmi için yüksek bir üretim hızına olanak sağlar, ancak reaktör soğutma ceketine ısı aktarımı ve reaktördeki karıştırıcının çalışması daha zor hale gelir. Azami polimer bulamaç derişimi, örneğin çözöcü tipi, tane boyutu ve şekli gibi birçok faktörden etkilenmekle birlikte, temelde polimer parçacıklarının küme yoğunluğuna bağlıdır. Polimer bulamacının derişimi ağırlıkça %15 ile %45 arasında değişebilir, ancak çoğunlukla ağırlıkça %30 ile %35 arasındadır.

Reaktörden ayrıldıktan sonra polimer bulamacı, çözöcünün büyük kısmını çıkaran bir santrifüjden geçirilir. Ayrılan çözöcü reaktöre geri döndürülür. Akışkan yataklı kurutucuda, polimer sıcak azot akımında kurutulur ve kalan çözöcünden arındırılır. Çözöcü, geri dönüştürülmek üzere akışkan yataklı kurutucunun çıkış gazından yoğunlaştırılarak çıkarılabilir. Hafif atıl malzeme ve katalizör zehirlerinin birikimini kontrol etmek üzere, akışkan yatak geri dönüşüm

akımından çoğunlukla azot içeren küçük bir tahliye akımı alınır. Bu tahliye gazı normalde tutuşturulmaya gönderilir.



Şekil 3.8: Bir HDPE STR'nin akış şeması

3.2.3.1.2 Çevrim reaktörü prosesleri

Çevrim reaktörü, soğutma suyu çeketi ile donatılmış ve bulamacın bir sıralı eksenel pompa ile yüksek hızda (6 - 10 m/s) etrafa pompalandığı kapalı bir devre olarak düzenlenmiş uzun bir borudan oluşur. Başlangıçta çevrim reaktörü, karıştırmalı tank reaktöründe sorun yaratan birikintilerden kaçınmak üzere geliştirilmiştir. Reaktör, ısı aktarımını kolaylaştıran ve kısa kalma sürelerine izin veren yüksek bir yüzey/hacim oranına sahiptir. Çevrim reaktörü genellikle yüksekliği 50 metreye kadar olan dört veya altı dikey borudan oluşur. Bazı üreticiler, dönme borusunu yatay olarak konumlandırmayı tercih etmiştir.

Tipik reaksiyon koşulları 90 – 110 °C ve 3 – 4,5 MPa'dır. Normalde seyreltici olarak izobütan kullanılır, bu da düşük basınçlı bir flaş tankında buharlaşma yoluyla ayırmayı kolaylaştırır ve daha uzun zincirli organik çözücülere göre daha yüksek çalışma sıcaklıklarına izin verir. Katalizör zehirlerini gidermek için arıtma yataklarında işleminden sonra, etilen monomeri, komonomer ve geri dönüştürülmüş seyreltici çevrim reaktörüne beslenir. Katalizör, seyreltici tarafından besleme kabından çevrim reaktörüne akıtılır. Reaktör bulamacındaki polimer derişimi, ağırlıkça %30 ila %50 arasında değişebilir. Reaktörden gelen bulamaç, polimer derişiminin ağırlıkça %55-65'e kadar arttığı bir çökeltme bölgesinden geçirilir ve bulamaç daha sonra, hidrokarbonların yaklaşık 0,15 MPa'lık düşük basınçta buharlaştığı flaş tankına beslenir.

Flaş tankından gelen buharlaşmış gazlar filtrelendir, sıkıştırılır ve reaksiyona girmemiş etilenin seyreltici ile komonomerden ayrıldığı bir damıtma kolonuna beslenir. Çevrim reaktöründe etilenin yüksek dönüşümü (%96 – 98) nedeniyle, ayrılmış etilen açısından zengin akımın miktarı oldukça küçüktür ve kısmen çevrim reaktörüne geri döndürülebilir, ancak hafif etkisiz malzeme birikimini kontrol etmek için küçük bir tahliye akımı gereklidir. Damıtmadan gelen seyreltici ve komonomer, alümina veya moleküler elek yatağındaki su gibi zehirler çıkarıldıktan sonra reaktöre geri döndürülür.

Flaş tankı tabanından gelen polimer tozu, polimer tozundaki hidrokarbonun azami düzeyde çıkarılması için, ısıtılan bir döner kurutucuya ve ardından tahliye kolonuna yerçekimi yoluyla düşürülür. Ardından, toz yerçekimi ile azot süpürmeye sahip bir tahliye haznesine gönderilebilir, ya da taşıma sistemi yoluyla hav silosuna doğrudan transfer edilebilir. Bu pnömatik taşıma sistemi, azotlu bir pozitif taşıma sistemi veya havalı bir vakumlu taşıma sistemi olabilir. Tahliye kolonunda ve tahliye haznesinde kalan hidrokarbonların seviyesi, azot süpürme yoluyla iyice

düşürülür. Azot bakımından zengin tahliye gazındaki küçük hidrokarbon miktarları geri kazanılabilir, aksi takdirde akım tutuşturmaya gönderilir.

Düşük hidrokarbon kalıntısı seviyesine sahip toz, tahliye haznesinden gerekli stabilizatörler ve katkı maddeleri ile birlikte tozun ekstrüzyon cihazına beslendiği ekstrüzyon cihazı besleme kutularına beslenir. Toz eritilir, homojenleştirilir ve bir su altı peletleyicide peletler halinde kesilir. Peletleyici suyu geri dönüştürülür ve boşaltılması gereken küçük bir yan akım deşarj edilir. Bu atık su, peletlerle doğrudan temastan dolayı küçük bir miktar hidrokarbon içerir.

Yaş peletler daha sonra bir hava kurutucusunda kurutulur ve ara depolama silolarına pnömatik yolla taşınır. Ara depolama sırasında, ürünün son kalıntı hidrokarbonu çıkarmak için hava ile ürünün ilave gaz giderimi yapılabilir. Kurutucudan, silolardan ve pnömatik taşıma sisteminden gelen hava doğrudan atmosfere deşarj edilir. Son gaz giderimi, kalite kontrol, ve harmanlama işlemlerinden sonra ürün pnömatik olarak depolama silolarına taşınır veya doğrudan paketlenme veya yığın yükleme alanlarına gönderilir.

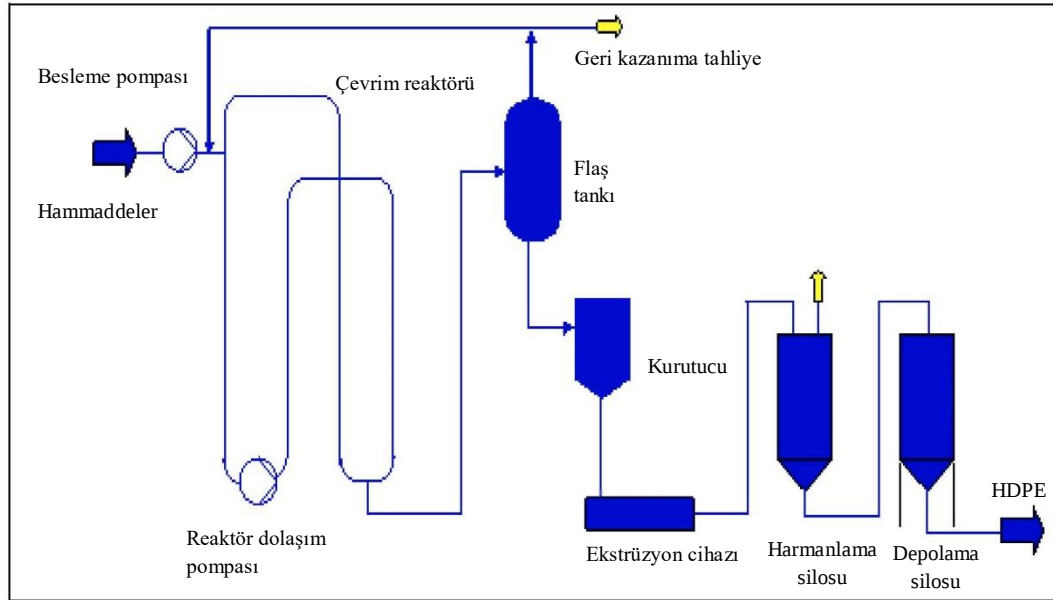
Yukarıda açıklanan genel tip bulamaç çevrim prosesine ek olarak, küçük farklılıklar gösteren çevrim reaktörü prosesleri de mevcuttur. Bu proseslerin kısa bir özeti aşağıda gösterilmiştir.

3.2.3.1.2.1 Yatay çevrim reaktörlü bulamaç prosesi

Dünyada HDPE üretimi için dikey çevrim reaktörü yerine yatay çevrim reaktörü ile birlikte süspansiyon prosesi uygulayan az sayıda üretici mevcuttur. Yatay reaktör seçiminin nedeni tarihseldir ve sağladığı belirli bir avantaj veya dezavantaj yoktur. Seyreltici izobütan olup hem tip 1 hem de tip 2 HDPE üretilebilir. Reaktör sıcaklığı tipik olarak 100 °C'dir ve basınç 4 – 5 MPa'dır. Reaktör çıkışı, seyrelticinin büyük kısmını gidermek üzere flaşlanır. PE ürünü, izobütandan bir su fazına aktarılır. PE tozu, santrifüjleme ve kurutma yoluyla bu su fazından geri kazanılır. Kuru toz bir ekstrüzyon cihazına beslenir.

3.2.3.1.2.2 Seyreltici olarak heksan kullanan çevrim reaktörleri ile bulamaç prosesi

Kullanılan seyreltici heksandır ve katalizör Ziegler tipidir. Reaktördeki basınç 3 - 4 MPa ve sıcaklık 80 - 90 °C'dir. Polimerizasyon reaktöründen ayrıldıktan sonra, polimer bulamacı, çözücünün çıkarılması için buhar ve sıcak suyun enjekte edildiği bir sıyırıcıya geçirilir. Ayrılan çözücü katalizör kalıntıları ve su içermeye devam eder. Çözücü, reaktöre yeniden enjekte edilmeden önce saflaştırıldığı ve kurutulduğu bir geri kazanım ünitesine geri döndürülür. Yaş polimer, suyun çoğunu gideren bir santrifüjden geçirilir. Akışkan yataklı kurutucuda, polimer sıcak hava akımında kurutulur. Polimer daha sonra dönen bir vanaya geçirilir ve pnömatik taşıma ile ekstrüzyon cihazına gönderilir (bkz. Şekil 3.9).



Şekil 3.9: Bir HDPE döngüsünün akış şeması

3.2.3.2 Gaz fazı prosesleri

Akışkan yataklı reaktör, 40 m'ye kadar toplam yüksekliği olan dikey bir basınçlı kaptır. Gaz halindeki etilen içindeki akışkanlaştırılmış polimer parçacıkları yatağı, bir geri dönüşüm kompresörü tarafından idame edilir. Etilen geri dönüşüm gazı, tüm kesit boyunca eşit gaz akışı sağlamak ve gaz akışı kesildiğinde parçacıkları tutmak üzere, altta yer alan bir dağıtım plakasından reaktöre girer. Reaktörün karakteristik olarak konik şekilde olan üst kısmında, artan reaktör çapıyla azalan gaz hızı, partiküllerin akışkan yatakta tutulmasını sağlar. Gaz reaktörü üstten terk eder. Siklon kullanılarak gaz karışan parçacıklardan temizlenir, reaksiyon ısısı bir geri dönüşüm gazı soğutucusu tarafından giderilir ve gaz daha sonra alt reaktör girişine geri yönlendirilir.

Besleme etileni normalde tesise bir boru şebekesi yoluyla veya doğrudan aynı sahadaki bir parçalayıcıdan iletilir. Proses safsızlıklara karşı oldukça hassas olduğundan, kükürt bileşikler, asetilen ve diğer safsızlıklar besleme etileninden saflaştırma yatakları ile giderilir. Temizlenmiş besleme etileni daha sonra gerekli reaksiyon basıncına ulaşmak üzere sıkıştırılır ve reaktörün alt kısmında reaktör döngüsüne girer. Bir metal oksit katalizörü, eş katalizör olarak hidrokarbon içinde alüminyum alkil, komonomerler olarak alt olefinler ve diğer yardımcı kimyasallar doğrudan reaktör döngüsüne beslenir. Tipik olarak, katalizör sistemi, komonomerler ve reaksiyon koşulları seçilerek farklı ürün tipleri üretilebilir.

Reaksiyon sıcaklığı 80 ila 105 °C'dir ve 0,7 ila 2 MPa'lık reaksiyon basıncı etilen besleme kompresörü tarafından kontrol edilir. Polimer ve gaz, akışkan yataktan reaktörün alt kısmındaki vanalarla çıkarılır ve polimer partiküllerini monomerlerden ayırmak üzere gaz giderme kabında yaklaşık 0,15 mPa basınca inmek üzere genişletilir.

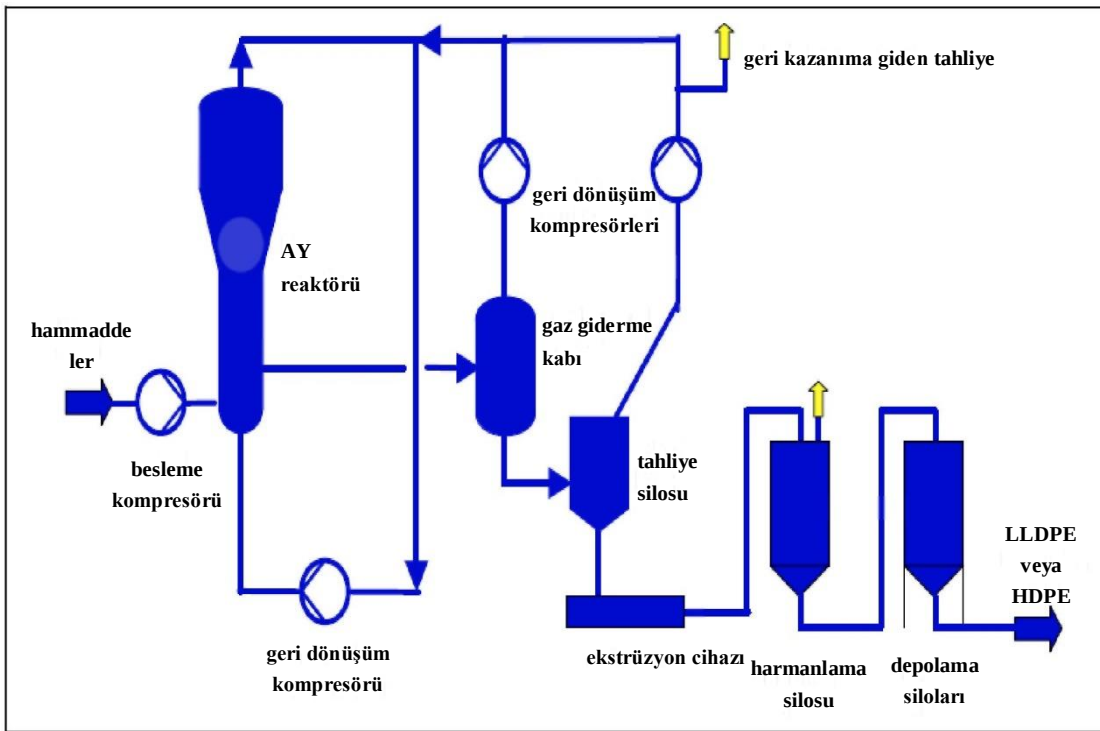
Gaz giderme kabından gelen gaz halindeki monomerler filtrelendir, soğutulur ve monomer geri kazanım kompresörü tarafından reaksiyon basıncına ulaşmak üzere yeniden sıkıştırılır. Geri kazanım gazı, bir dizi eşanjör ve nihayetinde bir soğuk kutudaki soğutma ortamı ile soğutulur. Yoğunlaşan sıvı hidrokarbonlar, çözücü besleme sistemine geri gönderilir; kalan gaz reaktör döngüsüne geri döndürülür. Safsızlık birikmesini sınırlamak için küçük bir yan gaz akımı geri dönüşüm gazından ayrılmalıdır. Esas olarak etilen içerir ve yakıt gazı olarak kullanılabilir veya bir parçalayıcıya geri beslenebilir. Geri dönüşüm gaz akımını, bazı komonomerleri yoğunlaştıracak (süper yoğunlaştırma olarak bilinir) kadar soğutan bir takım proseslerde teknoloji gelişimi devam etmektedir. Komonomer, besleme ve soğutucu kombinasyonu olarak reaktöre geri döndürülür. En son gelişme, yoğunlaşma yoluyla ısı aktarımını iyileştirmek için dolaşımdaki akışa bir çözücünün eklenmesidir.

3. Bölüm

Ürün granülleri pnömatik olarak bir tahliye silosuna taşınır. Granüllerden monomer giderimi bir azot buhar karışımıyla temizleme yoluyla devam ettirilir. Tahliye ve konveyör gaz akışları geri dönüştürülür. Kirlilik oluşumunu sınırlamak için, havaya boşaltılmadan önce UOB içeriğini azaltmak üzere bir yan akım tahsis edilmiş arıtma ünitesine gönderilir.

Gazı giderilmiş polimer granüller, eritme ekstrüzyon cihazına beslenir ve su altı peletleyicide peletlenir. Gerekirse, erimiş polimere katkı maddeleri eklenebilir. Peletleyici suyu geri dönüştürülür ve boşaltılması gereken küçük bir yan akım deşarj edilir. Ortaya çıkan atık su, peletlerle doğrudan temastan dolayı küçük bir miktar hidrokarbon içerir.

Yaş peletler daha sonra bir hava kurutucusuna gönderilir ve ara depolama silolarına pnömatik yolla taşınır. Ara depolama sırasında, ürünün son kalıntı etileni çıkarmak için hava ile ürünün ilave şartlandırması yapılabilir. Kurutucudan, silolardan ve pnömatik taşıma sisteminden gelen hava doğrudan atmosfere deşarj edilir. Son gaz giderimi, kalite kontrol, ve harmanlama işlemlerinden sonra ürün pnömatik olarak depolama silolarına taşınır veya doğrudan paketleme veya yığın yükleme alanlarına gönderilir (Şekil 3.10'a göz atın).



Şekil 3.10: HDPE gaz fazı prosesini gösteren akış şeması

3.2.3.3 Kombine süspansiyon/gaz fazı prosesi

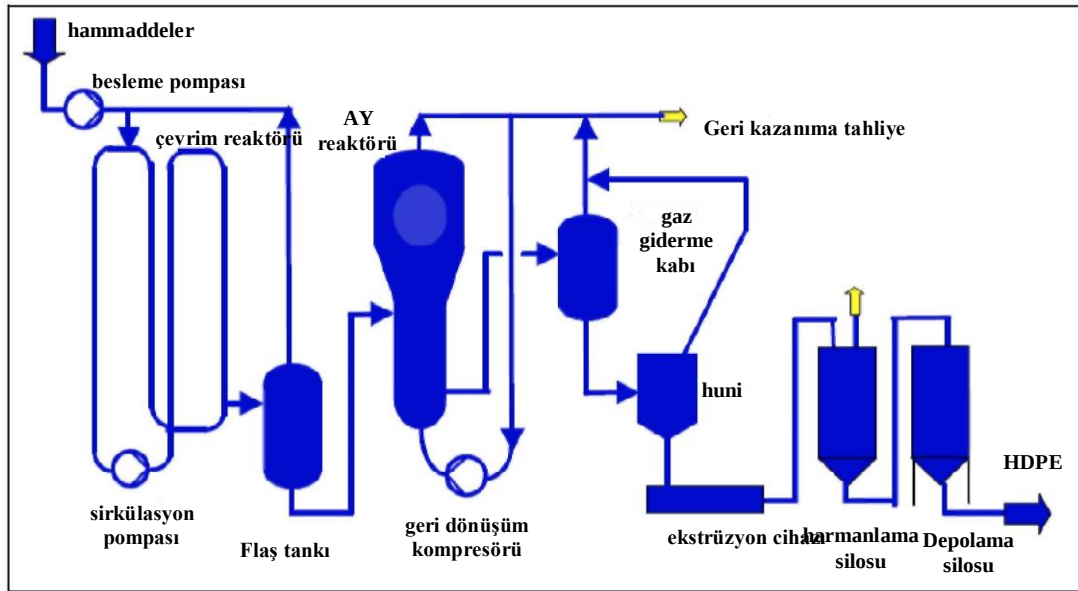
Borealis, bir gaz fazı reaktörü ile seri olarak çalışan bir çevrim reaktöründen meydana gelen, reaktörler arasında polimer tozunun hızlı bir şekilde ayrılmasını gerektiren çift reaktörlü bir polietilen prosesi (Borstar) geliştirmiştir. Borstar prosesi özellikle bimodal HDPE ve LLDPE için uygundur ancak ünimodal polietilen de üretebilir. Bu çift reaktör prosesinin özellikleri, çevrim reaktöründe seyreltici olarak süper kritik propanın kullanılması ve flaş aşaması nedeniyle reaktör koşullarının bağımsız olarak kontrol edilmesidir. Polietilenin süper kritik propan içindeki çözünürlüğü, geleneksel kritik altı seyrelticilerden daha düşüktür. İki modlu polietilen üretilirken bu, döngünün diğer bulamaç proseslerinden daha düşük yoğunluğa sahip düşük moleküler ağırlıklı polietilen üretmesini sağlar. Gaz fazlı reaktörde polimerizasyon, yüksek moleküler ağırlıklı bir kopolimer üretilerek sürdürülür. Her iki reaktördeki polimerizasyon koşullarını ayarlayarak, nihai ürünlere istenen özellikleri vermek üzere moleküler ağırlık dağılımını, komonomer dağılımını ve yoğunluğu kontrol etmek mümkündür.

Bir çevrim reaktörü kısmı ve bir gaz fazı reaktör kısmından meydana gelen proses, karşılık gelen

tek reaktör prosesleriyle benzerdir. Katalizör, propan seyreltici ile karıştırılır ve bir polimerizasyon öncesi reaktörüne beslenir. Eş katalizör, etilen, komonomer ve hidrojen de bu reaktöre beslenir. Önceden polimerize edilmiş bulamaç, ana beslemelerle birlikte daha sonra süperkritik koşullar için tasarlanmış ve tipik olarak 85 – 100° C ve 5.5 – 6.5 MPa'da çalışan bulamaç çevrim reaktörüne beslenir. Bu reaktör, düşük moleküler ağırlıklı, yüksek yoğunluklu bir ürün üretir. Reaktör içeriği, seyreltici ve reaksiyona girmemiş bileşenlerin çevrim reaktöründe üretilen polimerden ayrıldığı bir flaş tankına gönderilir. Seyreltici yoğunlaştırılır ve çevrim reaktörüne geri dönüştürülür.

Flaş tankından gelen polimer, ilave polimerizasyon için akışkan yataklı reaktöre beslenir. İlave yeni katalizör gerekmez; polimer aynı katalizör parçacıkları üzerinde büyümeye devam eder ve homojen bir polimer yapısı ile sonuçlanır. Gaz fazlı reaktör 75 – 100 °C ve 2 MPa'da çalışır. Taze etilen, komonomer ve hidrojen reaktöre beslenir. Bu adımda, yüksek moleküler ağırlıklı bir kopolimer üretilir.

Polimer ve gaz, reaktörün alt kısmındaki vanayla çıkarılır ve polimer partiküllerini monomerlerden ayırmak üzere gaz giderme kabında düşük basınçta genişletilir. Gaz halindeki monomerler, monomer geri kazanım kompresörü tarafından yeniden sıkıştırılır ve reaktör döngüsüne geri yönlendirilir. Ürün granüllerinin gazı ayrıca bir tahliye silosunda azot süpürme ile giderilir. Gazı giderilmiş polimer granülleri bir ekstrüzyon cihazına beslenir. Ürün peletleri kurutulur ve harmanlama silolarına aktarılır. Son olarak ürün bir depolama silosuna taşınır veya doğrudan paketleme veya yığın yükleme alanlarına gönderilir (bkz. Şekil 3.11).



Şekil 3.11: HDPE süspansiyon/gaz fazı prosesini gösteren akış şeması

3.2.3.4 Teknik parametreler

Reaktör tipi	Akışkan yatak	Karıştırımlı tank	Çevrim
Reaktör hacmi	200 - 400 m ³	15 - 100 m ³	15 – 100 m ³
Polimerizasyon basıncı	0,7 - 2 MPa	0,5 - 1 MPa	3 – 6,5 MPa
Polimerizasyon sıcaklığı	80 - 105 °C	70 - 90 °C	80 – 110 °C
Askıya alma maddesi	Yok	C5 – C8 hidrokarbonlar	İzobütan, heksan, propan
Katalizör/ortak katalizör	Organometalik bileşik, Alüminyum alkil	Organometalik bileşik, Alüminyum alkil	Organometalik bileşik, Alüminyum alkil
Azami fabrika sığası	450 kt/yıl	320 kt/yıl	350 kt/yıl

Tablo 3.6: HDPE teknik parametreleri

3.2.4 Lineer alçak yoğunluk polietilen

3.2.4.1 Çözelti prosesi

Çözelti reaktöründe polimer, bir çözücü/komonomer sisteminde çözülür. Tipik olarak, bir çözelti reaktöründeki polimer içeriği ağırlıkça %10 ila %30 arasında tutulur. Çözelti prosesinde seyreltici olarak tipik olarak C6 ila C9 aralığındaki bir hidrokarbon çözücü kullanılır.

Propilen ila deken-1 aralığındaki α -olefinler komonomer olarak kullanılabilir. Çözelti prosesi, heksen-1 ve okten-1 gibi daha yüksek α -olefinlere dayalı kopolimerler yapmak için çok uygundur, çünkü bu komonomerler çözücü sistemi ile oldukça uyumludur. Ayrıca, okten-1 gibi daha yüksek α -olefinlere sahip kopolimerler yapmaya uygun tek proses çözelti prosesidir. Polietilen çözelti prosesinde teknoloji dayanağına sahip şirketler arasında Mitsui, Nova Chemicals (Sclairtech süreci), Dow ve DSM (Stamicarbon Compact süreci) bulunmaktadır. Çözelti prosesinde hem Ziegler-Natta hem de metalosen koordinasyon katalizörleri uygulanabilir.

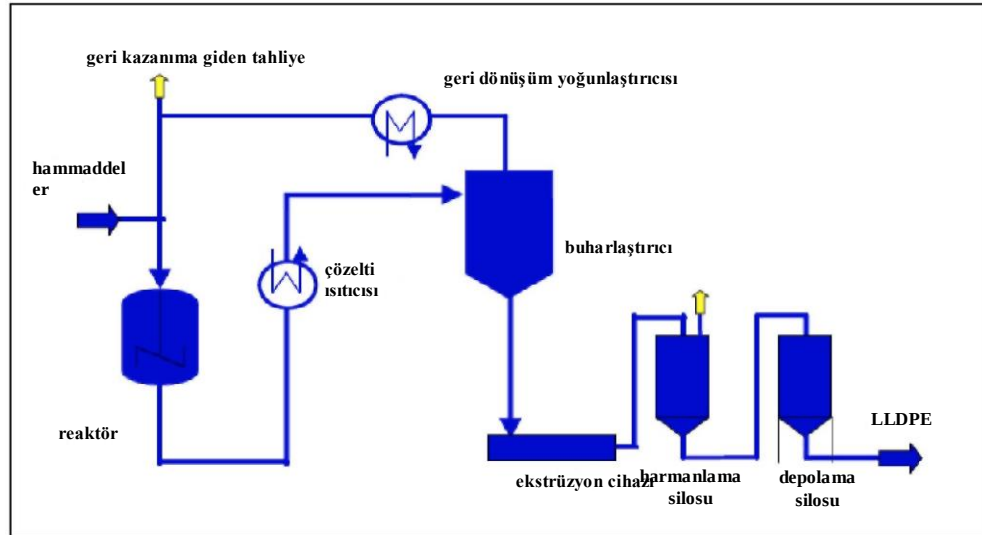
Polar bileşenlerin katalizör zehri niteliğinde olması nedeniyle, reaktöre giden tüm besleme akışları, geri dönüşüm akışları dahil olmak üzere arıtma yataklarından geçmek zorundadır. Temizlemeden sonra, tüm besleme akımları reaktör basıncına basınçlandırılır. Tipik olarak, çözelti reaktör basıncı 3 ila 20 MPa arasında tutulurken, reaktör sıcaklığı tipik olarak 100 °C'nin üzerinde tutulur. Bununla birlikte, tek ve çift reaktör konfigürasyonu ve reaktörlerin ısı değişimsiz olarak mı yoksa harici soğutma ile mi çalıştırıldığına göre farklılık gösterebilirler. Tek veya çift reaktör sistemleri, ürün karışımı gereksinimlerine göre belirlenir. Harici soğutmanın kullanılması, reaktördeki polimer içeriğini artırabilir. Bu, daha az çözücünün buharlaştırılması gerektiğinden enerji tüketimi için uygundur, ancak reaktörün yapım maliyetini artıracaktır. Reaktör çıkış suyu, ısıtıcılara ve çözücü buharlaştırıcılara gönderilir.

Ürün, bir ekstrüzyon cihazı ve/veya dişli pompa sistemi vasıtasıyla işlenir ve granüle edilir. Katkı maddeleri tipik olarak bir yan kollu ekstrüzyon cihazı vasıtasıyla eklenir. Bu aşamada, gaz fazı ve bulamaç proseslerine kıyasla bir polimer eriyik adımı gerektirmediği için çözelti prosesi enerji avantajına sahiptir. Bitirme ve depolama aşamaları diğer polietilen işlemleriyle aynıdır. Başüstü çözücü buharlaştırıcı yoğunlaştırılarak saflaştırma ve diğer besleme akışlarıyla karıştırmaya gönderilir.

Geri dönüşüm aşamasında, aşağıdaki tahliye akışları prosesten çıkarılır:

- fazla çözücüyü ve atıl safsızlıkları prosesten gidermeye yönelik küçük sıvı tahliye akımı. Tipik olarak, bu akım bir buhar kazanı için yakıt olarak kullanılır veya nafta hammaddesi olarak satılır
- prosesten kalan uçucu inertleri uzaklaştırmaya yönelik küçük gaz tahliye akımı. Bu akım tipik olarak bir parçalayıcıya geri döndürülür veya bir fırında yakıt olarak kullanılır.

Şekil 3.12, çeşitli üreticiler tarafından uygulanan çözelti prosesleri için genel bir akış şemasını göstermektedir. Gösterilen proses adımları genel olsa da, bu proses adımlarındaki birim operasyonların tasarımı ve çalışma koşulları üreticiden üreticiye önemli ölçüde farklılık gösterebilir ve tescilli bilgi olarak kabul edilir.



Şekil 3.12: LLDPE çözülme prosesini gösteren akış şeması

3.2.4.2 Akışkan yataklı reaktör

LLDPE üretimi için kullanılan akışkan yataklı reaktör, yukarıda Bölüm 3.2.3.2'de açıklanan HDPE üretimi ile aynıdır ve tekrar açıklanmamıştır. Bir dizi akışkan yataklı reaktör tesisi, piyasa gereksinimlerine göre hem HDPE hem de LLDPE üretmek üzere tasarlanmıştır, ancak tesisler genellikle yalnızca tek tipe yönelik olarak çalışır ve üretir.

3.2.4.3 Teknik parametreler

Proses	Gaz fazı	Çözelti
Reaktör sıcaklığı	80 - 105 °C	>100 °C
Reaktör basıncı	0,7 - 2 MPa	2 - 20 MPa
Reaktördeki polimer içeriği	Uygulanabilir değil	ağırlıkça % 10 - 30
Reaktörde kalma süresi	1 - 3 saat	5 - 30 dakika
Çözücü	C5 - C7 hidrokarbonları	C6 - C9 hidrokarbonları
Komonomer	büten-1, heksen-1	propilen, deken-1
Katalizör	Ziegler veya metalosen	Ziegler-Natta veya metalosen
Azami kapasite	450 kt/yıl	300 kt/yıl

Tablo 3.7: LLDPE teknik parametreleri

3.2.5 Polipropilen

Polipropilen üretimi için uygulanan işlemlerin büyük kısmı, yüksek yoğunluklu polietilen üretmek için kullanılanlara oldukça benzerdir. Yine de bu bölümde polipropilen üretimi için en önemli ve en yaygın olarak kullanılan prosesler anlatılmaktadır. Genellikle polipropilen üretiminde iki farklı proses uygulanmaktadır:

- gaz fazı prosesleri
- süspansiyon prosesleri.

Organik bir seyreltici kullanan geleneksel süspansiyon işlemleri, PP terminolojisinde ‘bulamaç’ işlemleri olarak bilinir. Modern süspansiyon prosesleri çözücü yerine sıvı monomer kullanır. Bunlar PP dünyasında "yığın" prosesler olarak bilinir.

3.2.5.1 Polipropilen üretiminde kullanılan katalizörler

Polipropilen sentezi için kullanılan katalizörlerin daha da geliştirilmesi, proses geliştirme açısından geniş çaplı sonuçlar doğurmuştur. Yeni katalizörlerin getirdiği imkanlara dayanarak yeni proseslerin geliştirilmesi ve polimer özelliklerinin değişmekte olan yelpazesi nedeniyle, polipropilen sentezi için kataliz gelişimi kısaca açıklanacaktır:

3.2.5.1.1 1. nesil katalizörler

Bu katalizörler ilk olarak 1960'larda bulamaç proseslerinde ortaya çıkmıştır. Bu katalizörlerin etkin merkezleri, $TiCl_3$ kristallerinde eksik klor atomlarının yer aldığı noktalarda bulunur. Bu katalizörler düşük verime sahiptir (1 t/kg katalizör), %5 ila %10 ataktik polipropilen üretir ve son üründe kül giderme ve ataktik giderim gerektirir

3.2.5.1.2 2. nesil katalizörler

Bunlar 1970'lerden beri süspansiyon ve gaz fazı proseslerinde kullanılmaktadır ve verimleri 10 t/kg katalizör civarındadır. Kül giderim gereklidir ve ataktik ürün içeriği %3 - 5'tir.

Solvay katalizörleri:

Bu katalizörler 1. nesilden geliştirilmiştir. Düşük sıcaklıklarda (100 °C'nin altında) kahverengi β - $TiCl_3$ 'ün aktif kuyumoru γ veya δ formu oluşur. Birincil kristalitlerin daha küçük boyutu sayesinde, katalizörün yüzey alanı ve aktivitesi arttırılmıştır. 1. ve 2. nesil katalizörler (desteksiz katalizörler), çözücü olarak heksan ile süspansiyon proseslerinde, kütle polimerizasyon proseslerinde (Rexene, Phillips), BASF gaz fazı prosesinde (dikey çalkalama) ve çözelti prosesinde (Eastman) kullanılmıştır.

İlk destekli katalizörler:

$TiCl_3$ aktif katalizör türü olarak kullanılmaya devam etmiştir. Solvay, titanyum bileşenleri için destek (taşıyıcı) olarak MgO ve $Mg(OH)_2$ kullanmaya başlamıştır. Daha sonra özel rastgele kristal yapıya sahip öğütülmüş (aktive edilmiş) $MgCl_2$ kullanılmıştır. Katalizörün aktivitesinde önemli bir azalma olmaksızın ürünün izotaktikliğini arttıran Lewis bazları (elektron donörleri) yoluyla daha fazla gelişme sağlanmıştır. Tüm 1. ve 2. nesil katalizörler polimerden çıkarılmayı gerektirmiştir.

3.2.5.1.3 3. nesil katalizörler

Bunlar hem süspansiyon hem de gaz fazı teknolojisinde 1980'lerden beri kullanılmakta olup verimleri 15 - 25 t/kg'dır ve ataktik ürün içeriği %5 civarındadır.

Bu katalizörler, destek malzemesi üzerinde taşınan öğütülmüş katalitik bileşenlerden oluşur (sentez prosedürü: $MgCl_2$ dahili verici ile öğütülür, $TiCl_4$ ile yüksek sıcaklıkta titanatlaştırılır, kaynayan heptanlarla yıkanır, kuru, $Al(C_2H_5)_3$ ile polimerize edilir). Ayrı titanasyon yoluyla, 3. nesil katalizörler için aktivitede büyük artış elde edilmiştir. Katalizör kalıntılarının çıkarılması gerekmez. Ataktik polimerin ise yine de çıkarılması gerekir. Yani 3. nesil katalizörlerle üretim süreçleri eski süreçlerden çok farklı değildir. Yalnızca Montedison ve Mitsui'nin 'basitleştirilmiş bulamaç' işlemi, polimerin katalizör ve ataktik PP'den temizlenmesini gereksiz kılmıştır.

3.2.5.1.4 4. nesil katalizörler

4. nesil katalizörler mevcut endüstri standardıdır. Verimleri 30 – 50 t/kg olup ataktik ürün içeriği % 2 – 5 arasındadır.

4. nesil katalizörler, ftalat/silikon vericilerinden ve homopolimer reaktörde sıvı monomer için kullanılan bir küresel destekten oluşur. Bu katalizörler, polimerden katalizörün ve ataktik kısımların temizlenmesini gereksiz kılmıştır. Çok sayıda proses ve proses varyantı geliştirilmiştir. Bölüm 3.2.5.2 ve Bölüm 3.2.5.3'te açıklanan prosesler bu geliştirme aşamasında ortaya konmuştur.

3.2.5.1.5 5. nesil katalizörler

Bu katalizörler, 4. nesil PP katalizörlerinin performansını artırır. Bunlar, örnek olarak artan aktivite ve gelişmiş ürün performansı sağlayan yeni dieter ve süksinat donör teknolojilerine dayanmaktadır. Daha yüksek verimler, daha az katalizör kalıntısı ve ton polimer başına daha düşük özgül katalizör tüketimi ile sonuçlanır. Ayrıca, bu katalizörler, tek reaktörlü tesislerin üretim kapasitesini ve ürün yelpazesini genişletir.

3.2.5.1.6 Metalosen katalizörler

Günümüzde, polipropilenin %5'inden daha azı metalosen katalizörleri kullanılarak üretilmektedir. Metalosen katalizörleri esas olarak metilalüminoksan (MAO) gibi yardımcı katalizörlerle kombinasyon halinde silika üzerinde desteklenen $ZrCl_2$ katalizörleridir. Bu katalizörler çok kendine has özellikler gösterirler ve Ziegler-Natta katalizörleri ile bir araya getirilebilirler. Bu katalizörler esas olarak belirli ürün gamlarının üretiminde kullanılır ve tesis konfigürasyonlarını etkiler.

3.2.5.2 Süspansiyon prosesleri

Geleneksel polipropilen süspansiyon ('bulamaç') prosesinin bir akış diyagramı Şekil 3.13'te gösterilmektedir. Propilen, seyreltici (C_6 ila C_{12} doymuş hidrokarbonlar), hidrojen, katalizör ve yardımcı katalizör, normalde bir veya daha fazla seri halinde karıştırımlı tank reaktöründen oluşan polimerizasyon bölümüne sürekli olarak beslenir. Polimerizasyon 60 – 80 °C aralığında ve 2 MPa'nın altındaki basınçlarda gerçekleştirilir. Polimerize polipropilen, seyreltici içinde asılı kalan küçük toz parçacıkları oluşturur. Polimerizasyon adımı yan ürün olarak az miktarda ataktik polipropilen oluşur ve seyreltici içinde kısmen çözülür. Bulamaç, son reaktörden sürekli olarak çekilir, ardından reaksiyona girmemiş propilen bulamaçtan çıkarılır ve reaktöre geri döndürülür.

Daha sonra polimer bulamacı ya bir alkol ve su ile yıkama sisteminde işlenir ya da yaş polimer tozunun bir kurutucuya beslendiği bir bulamaç deriştirme cihazına (santrifüjler) doğrudan beslenir. Kurutucudan sonra, polimer tozu ekstrüzyon cihazına aktarılır, burada katkı maddeleri karıştırılır, toz eritilir, homojenleştirilir ve diğer poliolefin işlemlerinde olduğu gibi peletler halinde kesilir.

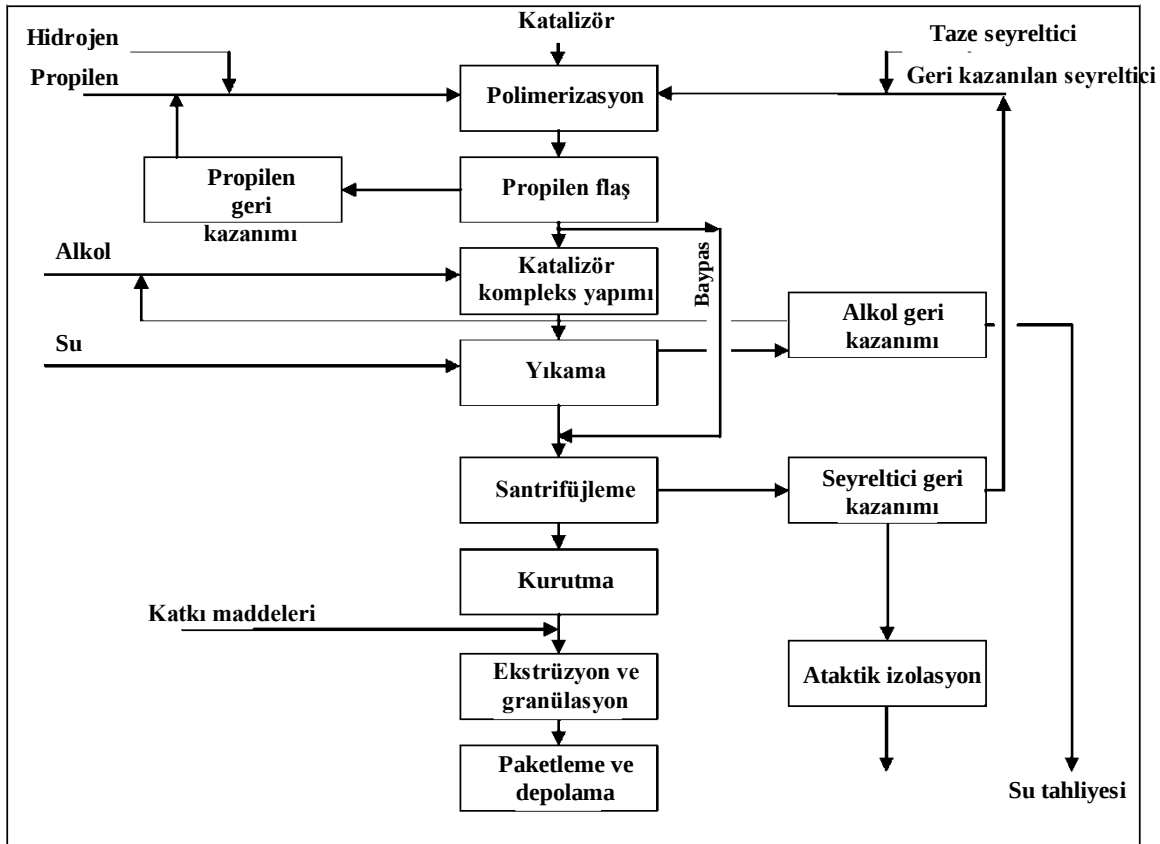
Reaktörden gelen polimer bulamacının işlenmesi, polimerizasyonda kullanılan katalizörün tipine bağlıdır. Bulamaç PP prosesleri, başlangıçta düşük aktiviteli ve düşük stereospesifik katalizörlerin (2. nesil) kullanımı için tasarlanmıştır. Bu, kabul edilebilir bir nihai ürün elde etmek için hem

katalizör kalıntılarının hem de ataktik PP'nin giderilmesi gerektiği anlamına gelmektedir. Polymer bulamacı, katalizör kalıntılarını ayrıştırmak ve polimerden özütlemek için bir dizi yıkama adımında alkol ve su ile temas ettirilmektedir. Polymer tozu daha sonra sıvı fazdan örneğin santrifüjler yoluyla ayrılmakta, yıkanmakta ve kurutulmaktadır. Katalizör kalıntıları ve seyreltici/ataktik PP çözeltisi içeren alkol/su çözeltisi, proseste yeniden kullanım için alkol ve seyrelticiyi geri kazanmak üzere geniş bir damıtma ünitesinde saflaştırılmaktadır. Katalizör kalıntıları prosesten atık su akımı ile tahliye edilmektedir. Ataktik PP ayrılmış ve geri dönüştürülmüş seyrelticiden yan ürün olarak geri kazanılmıştır. Hem alkol hem de seyreltici geri kazanım sistemleri enerji yoğundur (tipik buhar tüketimi 1 t buhar/t PP).

Günümüzde, alkol/su yıkama dahil olmak üzere bu geleneksel bulamaç PP işlemi, yalnızca kapasitör filmleri ve tıbbi uygulamalar gibi özel ürünlerin üretimi için kullanılmaktadır ve katalizörün tüm izlerinin nihai üründen çıkarılması gerekmektedir.

Bazı üreticiler bulamaç tesislerini yüksek verimli katalizörler kullanmak üzere dönüştürmüştür. Bu tesislerde alkol/su yıkaması baypas edilir veya ortadan kaldırılır, bu da enerji tüketimini ve atık akımlarını azaltmaktadır.

Orijinal olarak toplu reaktörlerde (döngü veya CSTR reaktörleri) düşük aktiviteli/düşük stereospesifik katalizörler kullanmak üzere tasarlanan bazı PP tesisleri, 4. nesil katalizör kullanmak üzere dönüştürülmüştür. Bu prosesler, Bölüm 3.2.5.2.1 ve Bölüm 3.2.5.2.2'de açıklananlara benzerdir.



Şekil 3.13: Geleneksel süspansiyon ('bulamaç') prosesini gösteren genel akış şeması

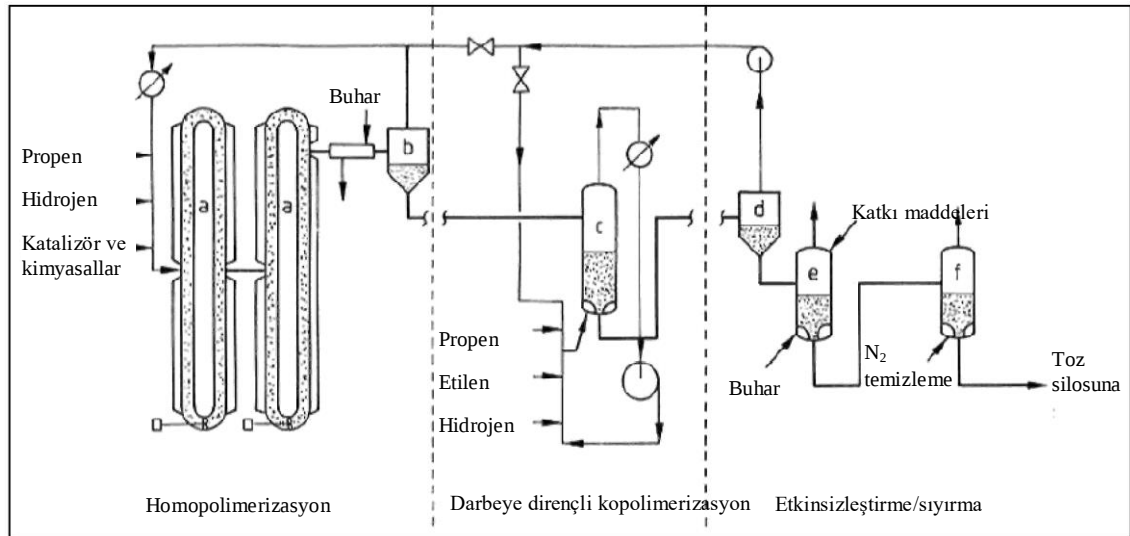
Çeşitli üreticilerin süspansiyon PP prosesleri, kullanılan proses koşulları ve teçhizata göre farklılık gösterir. Modern PP süspansiyon proseslerinde homopolimerlerin ve rastgele kopolimerlerin polimerizasyonu sıvı propilende (yığın polimerizasyonu) gerçekleşir. Polimerizasyon, özellikle darbeye dirençli kopolimer üretiminde, bir veya birkaç gaz fazlı reaktörde devam ettirilebilir. Bu tür proseslere şunlar örnektir:

- Spheripol prosesi
- Hypol prosesi
- Borstar prosesi

Bu prosesler aşağıdaki bölümlerde daha ayrıntılı olarak açıklanmaktadır.

3.2.5.2.1 Spheripol prosesi

Şekil 3.14, Spheripol prosesine göre bir tesis için proses akış şemasını gösterir. Kullanılan katalizöre bağlı olarak homopolimerler ve darbeye dirençli kopolimerler üretmek için kullanılabilir. Katalizör sistemlerinin etkinliği, üründen çıkarılması gerekmeyecek kadar yüksektir. Geri kalan katalizörün derişimi, tüm atıl destekleyici malzeme dahil olmak üzere 100 g/t'den azdır ve kullanılan işleme bağlıdır. Katalizörün yüksek stereospesifikliği ataktik PP oluşumunu engeller ve bu nedenle ataktik PP'in polimerden çıkarılması gerekmez.



Şekil 3.14: Spheripol polipropilen prosesinin akış şeması
[15, Ullmann, 2001]

- A) çevrim reaktörleri
B) birincil siklon
C) kopolimer akışkan yatak
D) ikincil ve kopolimer siklonu
E) etkinsizleştirme
F) temizleme

Polimerizasyon, bir veya daha fazla çevrim reaktöründe dolaşan sıvı propilen içinde yaklaşık 70 °C civarı sıcaklık ve yaklaşık 4 MPa civarı basınçta gerçekleştirilir. Her döngüde tek bir eksenel karıştırıcı, yüksek hacimli akış hızları ve böylelikle su soğutmalı reaktör duvarlarına iyi ısı alışverişi sağlar. Bu ayrıca partiküllerin süspansiyondan çökmesini de önler. Tipik polipropilen derişimi ağırlıkça yaklaşık %40'tır. Bir Lewis bazını temel alan katalizör, yardımcı katalizör ve stereoregülatör reaktöre sürekli olarak beslenir. Katalizörün taze ve oldukça aktif olduğu polimerizasyonun ilk saniyeleri reaksiyonun seyri için belirleyicidir. Bu nedenle bazı tesisler, katalizör bileşenlerinin daha düşük sıcaklıkta ve daha düşük monomer derişiminde reaksiyona girdiği bir ön polimerizasyon aşamasına sahiptir. Bu, bir karıştırımlı tankta veya çevrim reaktöründe gerçekleştirilebilir. Önceden polimerize edilmiş malzeme daha sonra normalde olduğu gibi çevrim reaktörüne konur. Tek bir reaktör için ortalama kalma süresi bir ila iki saattir. Bekleme süresini eşitlemek, polimeri değiştirmek ve üretimi artırmak için iki çevrim reaktörü seri olarak çalıştırılabilir.

Sürekli bir süspansiyon akışı, ısıtılan bölgeden bir siklona geçer. Bu siklon, homopolimer üretimi sırasında etkinsizleştirme/sıyırma aşamasının siklonuna doğrudan bağlıdır; böylelikle kopolimerizasyon aşaması atlanır. Reaksiyona girmeyen herhangi bir propilen birinci siklonda buharlaştırılır, soğutma suyu ile yoğunlaştırılır ve reaktöre geri döndürülür. İkinci siklon için bir kompresör gereklidir. Polimer daha sonra tanklara taşınır ve katalizör buharla etkinsizleştirilir. Kalıntı nem ve uçucu maddeler, polimer depolama tankına taşınmadan ve stabilize edilmeden veya granüle çekilmeden önce, sıcak azot akışı ile uzaklaştırılır.

3.2.5.2.2 Hypol prosesi

Mitsui, kendi katalizör sistemini kullanarak bir analog süspansiyon prosesi geliştirmiştir. Proses, ön polimerizasyonun bir yıkama adımıyla bağlantılı olarak CSTR'de gerçekleşmesi bakımından Spheripol prosesinden farklıdır. Seri halde iki otoklav reaktörü kullanılır; ısı reaktörlere, sıvı propilenin buharlaştırılmasıyla dağıtılır. Süspansiyon daha sonra, polipropilenin polimerden çıkarıldığı ve Spheripol işlemine benzer şekilde üretim sürecine geri döndürüldüğü, ısıtılan ve çalkalanan bir buharlaştırma reaktörüne iletilir. Bu nedenle iki işlem yalnızca kullanılan reaktörler ve katalizörlere göre farklılık gösterir, bu nedenle emisyon ve tüketim değerleri için verilerin ortak bir şekilde değerlendirilmesi mümkündür.

3.2.5.2.3 Borstar prosesi

Borstar PP prosesi, Bölüm 3.2.3.3'te açıklanan Borstar PE prosesine dayanmaktadır. Homopolimerler ve rastgele kopolimer üretiminde, reaktör konfigürasyonu seri halinde çalıştırılan propilen yığın çevrim reaktöründen ve akışkan yataklı gaz fazlı reaktörden oluşur. Heterofazik kopolimer üretimi sırasında, birinci gaz fazı reaktöründen gelen polimer, kauçuksu kopolimerin yapıldığı daha küçük bir ikinci gaz fazı reaktörüne aktarılır.

Katalizör, süperkritik koşullar için tasarlanmış ve tipik seyreltici olarak propilenin kullanıldığı, 80 ila 100 °C sıcaklık ve 5 ila 6 MPa basınç aralığında çalıştırılan ana çevrim reaktörüne girmeden önce sürekli olarak ön polimerizasyona tabi tutulur (yığın polimerizasyon). Çevrim reaktöründen gelen bulamaç, herhangi bir flaş ayırma aşaması olmaksızın doğrudan gaz fazlı reaktöre beslenir. Gaz fazlı reaktör tipik olarak 80 ila 100 °C ve 2,2 ila 3 MPa aralıklarında çalıştırılır.

Gaz fazı reaktöründen çekilen toz, ilgili gazdan ayrılır ve ekstrüzyona aktarılmadan önce kalıntı hidrokarbonu çıkarmak üzere azot ile temizlenir. Geri kazanılan gaz sıkıştırılır ve gaz fazı reaktörüne geri döndürülür. Çevrim reaktöründen gelen propilenin çoğu gaz fazı reaktöründe tüketildiğinden, çevrim reaktörüne geri dönüşüm akımı çok küçüktür.

Heterofazik bir kopolimerin kauçuk fazını üretmek için ikinci bir gaz fazı reaktörü kullanılır. Toz çekilir, azot ile temizlenir ve homopolimer durumunda olduğu gibi ekstrüzyona gönderilir. Tozla ilişkili gaz geri kazanılır ve gaz fazı reaktörüne geri dönüştürülür.

Borstar PP proses konsepti, özel bir çekirdeklenme teknolojisi ile birlikte MFI, moleküler ağırlık

dağılımı, komonomer dağılımı, yumuşaklık ve sertlik açısından ürün esnekliğini artırır. Yüksek çalışma sıcaklığından dolayı katalizör aktivitesi tipik olarak 60 - 80 kg PP/g katalizördür.

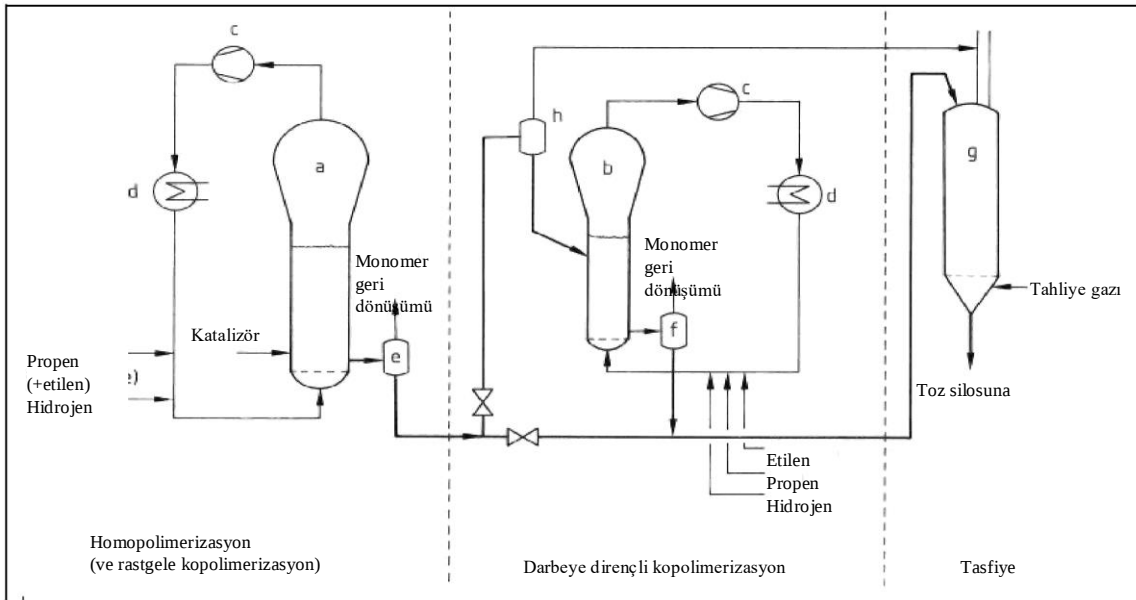
3.2.5.3 Gaz fazı prosesleri

Gaz fazı proseslerinde, gaz halindeki propilen, kuru polimer tozu içinde iyice dağılmış olan katı katalizör ile temas eder. Endüstri bu reaksiyonu gerçekleştirmek için, seçilen ısı giderme yöntemine bağlı olarak iki farklı yöntem kullanır. Unipol PP prosesi, Unipol polietilen akışkan yatak sisteminin bir modifikasyonunu kullanır. Novolen PP prosesi ve Innovene PP prosesi, sırasıyla dikey ve yatay reaktörlerde buharlaşmalı soğutma ile mekanik çalkalamalı kuru toz yatakları kullanır. Unipol PP orijinal olarak Union Carbide ve Shell tarafından, Novolen PP prosesi BASF tarafından ve Innovene PP prosesi Amoco tarafından geliştirilmiştir.

3.2.5.3.1 Akışkan yataklı reaktörde gaz fazı prosesi

Bu prosesin tipik özelliği, gaz hızını ve parçacık sürüklenmesini azaltmak üzere yukarı doğru genişleyen akışkan yataklı reaktördür. Sürekli beslenen katalizör, monomer ve hidrojen akışları, akışkanlaştırılmış yatakta iyice karıştırılır. Gaz devridaimi döngüsünde yer alan büyük soğutucu, önemli miktarda gaz hacmine sahip akışların reaksiyon ısını alır. Bu sistemde, akışkan yataklı reaktör, geri karıştırımlı bir otoklav reaktörü gibi davranır; aşırı kaba parçacık ayrılması gerçekleşmez. Kopolimerizasyon için bir ikinci akışkan yataklı reaktör eklenir (Şekil 3.15'te gösterildiği gibi). Reaksiyon koşulları 88 °C ve 4 MPa'nın altındadır.

Polimer ve ilgili gazlar, kalıntı monomerleri polimerden çıkarmak üzere bir siklondan geçen zaman kontrollü vanalar yoluyla, doğrudan dağıtım plakasının üzerindeki reaktörden azotla doldurulmuş bir tanka boşaltılır. Modern katalizörler söz konusu olduğunda ne katalizörlerin ne de ataktik polimerlerin özütlenmesi gerekmez.



Şekil 3.15: Polipropilen akışkan yataklı gaz fazı prosesinin akış şeması [15, Ullmann, 2001]

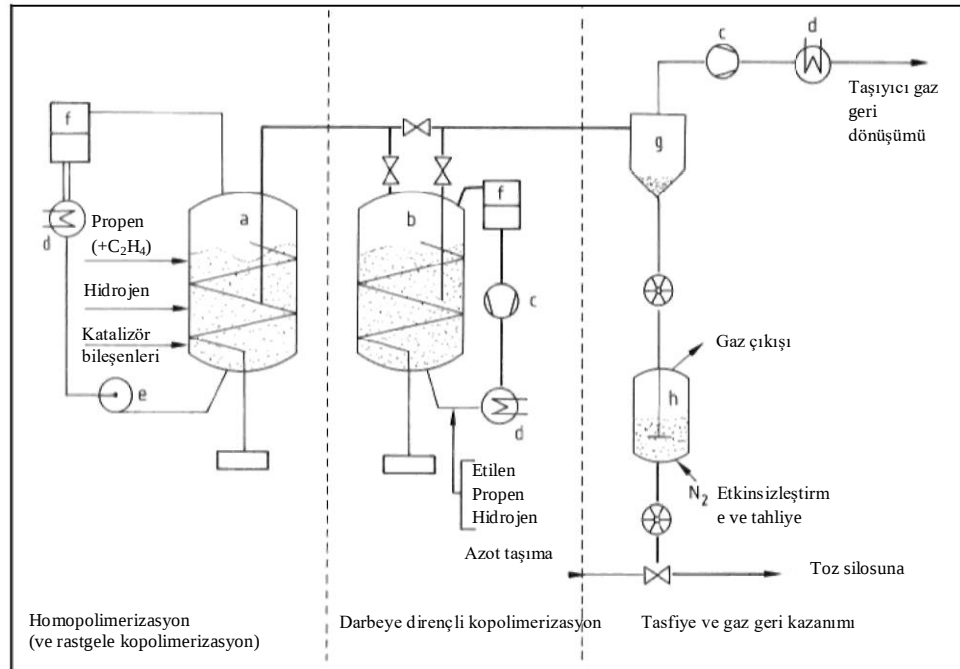
A)	birincil akışkan yatak	B)	kopolimer akışkan yatağı	C)	kompresörler
D)	soğutucular	E + F)	boşaltma siklonları	G)	tahliye

3.2.5.3.2 Dikey reaktörde gaz fazı işlemi

Şekil 3.16, yüksek aktiviteli, yüksek stereospesifliğe sahip katalizörler kullanılarak homopolimer, darbeye dirençli kopolimer ve rastgele etilen-propilen kopolimeri yapmaya yönelik sürekli prosesi gösterir. 25, 50 veya 75 m³ kapasiteli reaktör kapları, mükemmel çalkalama sağlayan tescilli sarmal karıştırıcılarla donatılmıştır. Homopolimerizasyon sadece katalizör bileşenlerinin beslendiği birincil reaktöre ihtiyaç duyar. Birikmeyi önlemek üzere bunların toz yatağında çok iyi dağılmış olmaları gerekir. 70 – 80 °C ve 3 – 4 MPa'lık reaksiyon koşulları, reaktörde monomer fazının gaz halinde olmasını sağlar. Geniş aralıklarda moleküler kütleyi kontrol etmek için düşük hidrojen derişimleri kullanılır. Sıcaklık, gaz halindeki propilenin reaktör tepe boşluğundan çıkarılması, soğutma suyu ile yoğunlaştırılması ve daha sonra reaktöre geri döndürülmesiyle kontrol edilir. Burada propilenin buharlaşması, gerekli soğutmanın yanı sıra karıştırılan toz yatağının daha fazla havalandırılmasını da sağlayacaktır. Üretilen her ton polimer, soğutucu olarak buharlaştırılacak yaklaşık altı ton sıvı propilen gerektirir.

Toz ve ilgili gaz, birincil reaktör daldırma borusundan sürekli olarak düşük basınçlı bir siklona boşaltılır. Bu siklondan çıkan propilen taşıyıcı gaz, sıkıştırma, sıvılaştırma ve bazen de damıtma sonrasında reaktöre geri dönüştürülür. Toz daha sonra, bir etkinsizleştiricinin kalan tüm katalizör aktivitesini söndürdüğü ve azotun sıcak tozdan propilen izlerini çıkardığı bir tahliye kabına geçer. Buradan toz, stabilizasyon ve granüle çekilmek için silolara taşınır. Bu proses ayrıca, ihtiyaç duyan uygulamalar için granüllerden herhangi bir oligomeri ve oksitlenmiş kalıntıyı çıkarmaya yönelik bir granülasyon sonrası buharla sıyırma paketi sunar.

BASF, 1969'da ticari üretime başlayarak gaz fazı prosesine öncülük etti. Yapılan ürünler, azaltılmış stereoregülerliğe sahip yüksek moleküler kütleli polimerleri (yani ataktik PP ve katalizör kalıntıları içeren) temel alıyordu. 21. yüzyılın başında bu tür sınıflar hala niş marketlere ulaşmakla birlikte, rastgele kopolimerlerin rekabet baskısı altındadır. Üretimin kısa süre içinde durdurulması beklenmektedir. Bu işlem ayrıca TiCl₃/Al(C₂H₅)₂Cl gibi daha ucuz 2. nesil katalizörlerle gerçekleştirilir, bu da daha sonra ek bir kuru toz klorosuzlaştırma aşaması gerektirir.



Şekil 3.16: Polipropilen dikey reaktör gaz fazı prosesinin akış şeması [15, Ullmann, 2001]

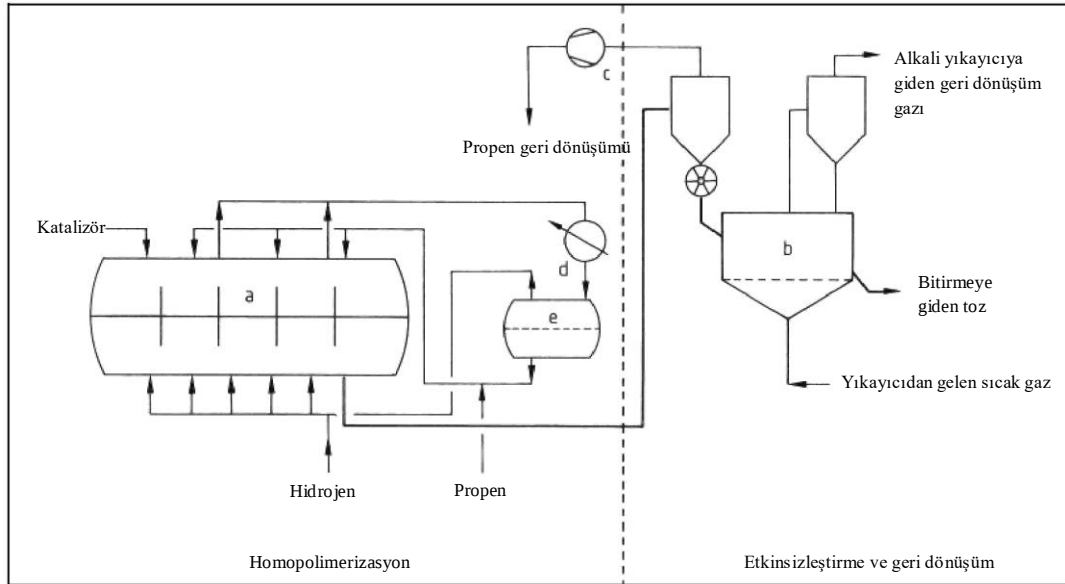
- A) birincil reaktör
B) kopolimerleştirici
C) kompresörler
D) yoğunlaştırıcılar
E) sıvı pompası
F) filtreler
G) birincil siklon
H) etkinsizleştirme/tahliye

3.2.5.3.3 Yatay reaktörde gaz fazı işlemi

Bu işlem, 3.2.5.3.2'de açıklanan prosesin dikey sarmal karıştırıcısı yerine yatay olarak karıştırılan bir reaktör kullanır. Yoğunlaştırılmış geri dönüştürülmüş monomerler, reaktörün tepesine püskürtülür, soğutma sağlarken, yoğunlaşmamış monomerler ve tabana enjekte edilen hidrojen, gaz bileşimini korur. Şekil 3.17 ayrıca daha önce açıklanan proseslere (Spheripol, Hypol, dikey reaktör gaz fazı) benzer bir etkinsizleştirme ve temizleme adımı (b) içerir. Yatay reaktör gaz fazı dahil tüm bu prosesler, 4. nesil katalizörleri kullanır.

Mucitler reaktörlerinin, seri halinde iki ila üç karıştırımlı tank reaktörününkine kabaca eşdeğer, belli bir dereceye kadar tapa akışı sağladığını iddia etmektedirler.

Dikey gaz fazı prosesinde olduğu gibi, bu işlem de darbeye dirençli kopolimer üretimine yönelik olarak, seri halde ikinci bir reaktör ile geliştirilmiştir. Bu durumda, etilen ikinci reaktöre eklenir.



Şekil 3.17: Polipropilen yatay reaktör gaz fazı prosesinin akış şeması
[15, Ullmann, 2001]

- A) yatay reaktör
- B) akışkan yatak etkinsizleştirme
- C) kompresör
- D) yoğunlaştırıcı
- E) tutma/ayırma tankı

3.2.5.3.4 Teknik parametreler

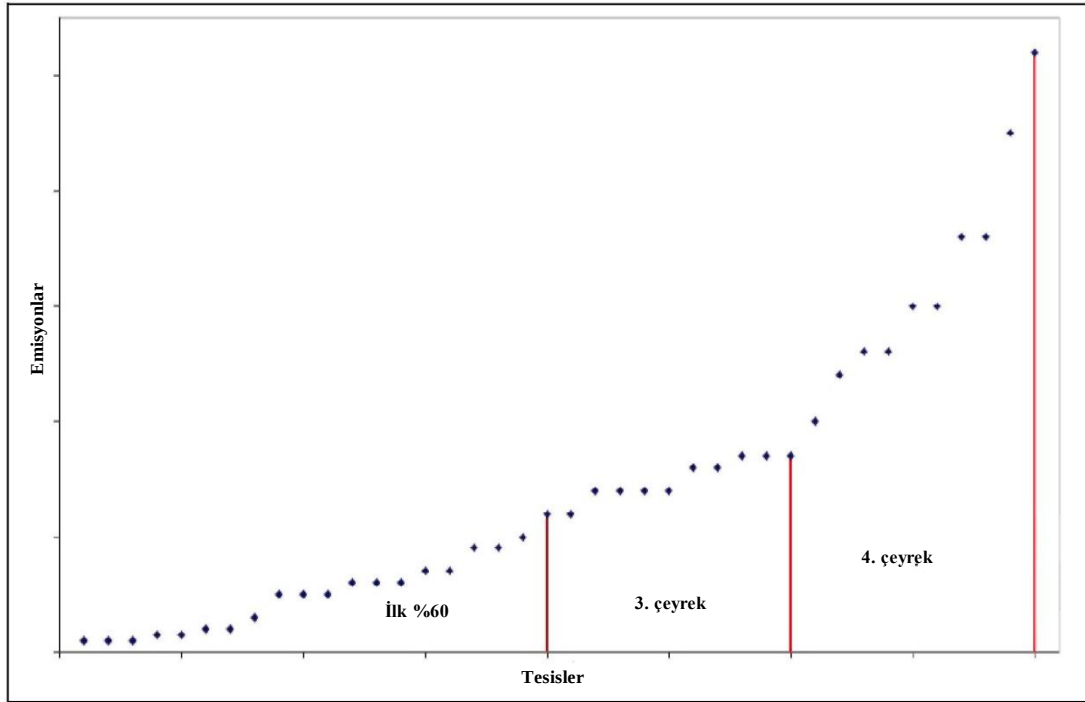
Proses	Süspansiyon	Gaz fazı
Reaktör sıcaklığı	60 - 80 °C	70 - 90 °C
Reaktör basıncı	2 - 5 MPa	2 - 4 MPa
Reaktörde kalma süresi	2 s (Spheripol)	-
Seyreltici	Sıvı monomer	-
Azami kapasite	300 kt/yıl	300 kt/yıl

Tablo 3.8: PP'nin teknik parametreleri

3.3 Mevcut emisyon ve tüketim seviyeleri

[2, APME, 2002]

Bu bölümde, poliolefin tesisleri için emisyon ve tüketim seviyelerini, rapor veren tesislerin toplam ortalamasını, ilk 50 tesisin ortalaması ile 3. ve 4. çeyreğin ortalamalarını gösterir ve Şekil 3.18'de verilen şemayı takip eder.



Şekil 3.18: Bu bölümdeki emisyon ve tüketim verileri için yorum şeması

3.3.1 Alçak yoğunluk polietilen (LDPE)

Tablo 3.9'da gösterilen emisyon ve tüketim verileri, verilerini bildiren 27 tesisin emisyon ve tüketim seviyelerini temsil etmektedir. Bu tesislerin ortalama yaşı 25 yıl olup 1999 yılında ortalama kapasiteleri yılda 166 kt'dir.

UOB emisyonlarına ilişkin veriler, ABD EPA-21 yöntemine göre hesaplanan kaçak emisyonların yanı sıra noktasal kaynakları da içerir [48, EPA, 1989]. VDI gibi diğer hesaplama standartları farklı sonuçlar vereceklerinden dolayı karşılaştırılabilir değildir.

1999 LDPE kıyas ölçütü	Avrupa ortalaması	İlk %50 ortalama	3. çeyrek ortalama	4. çeyrek ortalama
Monomer tüketimi ¹	1018	1005	1018	1044
Doğrudan enerji tüketimi ²	1075	720	1225	1650
Birincil enerji tüketimi ³	2600	2070	2750	3500
Su tüketimi ⁴	2,9	1,7	2,8	5,2
Toz emisyonu ⁵	31	17	29	61
UOB emisyonu ⁶	2400	1270	2570	4530
KOİ emisyonu ⁷	62	19	60	150
Etkisiz atık ⁸	1,1	0,5	1	2,2
Tehlikeli atık ⁹	4,6	1,8	5	9,8

1. Ton ürün başına kilogram cinsinden monomer tüketimi (kg/t).
2. Ton ürün başına kW's cinsinden doğrudan enerji (kW's/t). Doğrudan enerji, enerjinin verildiği gibi tüketimine karşılık gelir
3. Ton ürün başına kW's cinsinden birincil enerji (kW's/t). Birincil enerji, fosil yakıt miktarına geri hesaplanan enerjidir. Birincil enerji hesaplaması için kullanılan verimler şunlardır: elektrik: %40 ve buhar: %90. Doğrudan enerji tüketimi ile birincil enerji tüketimi arasındaki farkın büyüklüğü, LDPE proseslerinde elektrik enerjisinin yüksek paya sahip olmasından kaynaklanmaktadır.
4. Ton ürün başına m³ cinsinden su tüketimi (m³/t)
5. Ton ürün başına gram cinsinden havaya toz emisyonları (g/t). Toz, katılımcılar tarafından bildirilen tozun tümünü içerir
6. Ton ürün başına gram cinsinden havaya UOB emisyonları (g/t). UOB, kaçak emisyonlar dahil tüm hidrokarbon ve diğer organik bileşikler içerir
7. Ton ürün başına gram cinsinden suya KOİ emisyonları (g/t).
8. Ton ürün başına kilogram cinsinden etkisiz atık (atık sahasına) (kg/t)
9. Ton ürün başına kilogram cinsinden tehlikeli atık (arıtma veya yakmaya) (kg/t)

Tablo 3.9: LDPE tesislerinin emisyon ve tüketim verileri

3.3.2 LDPE kopolimerleri (etilen-vinilasetat kopolimeri (EVA))

Gerekli ürünleri üretmek için proses gazında gerekli olan yüksek vinilasetat (VA) derişimi nedeniyle, EVA kopolimerleri Hava emisyonları bakımından özel önem taşır.

EVA kopolimerleri genellikle, LDPE homopolimerlerine kıyasla daha bölünmüş halde ve küçük boyutta olan pazarlara tedarik sağlamak üzere, tipik olarak yılda yaklaşık 20 - 100 kiloton arasında, nispeten küçük kapasiteli yüksek basınçlı hatlarda üretilir.

EVA kopolimer hatlarının UOB emisyonu, polimer içinde VA monomerinin nispeten yüksek çözünürlüğünden dolayı genellikle homopolimer üreten reaktör hatlarından daha yüksektir. Kopolimerden difüzyonunun yavaşlığı, VA monomerinin polimerden çıkarılmasını engelleyici bir faktördür. Etilen homopolimerleri için tipik gaz giderme süreleri (8 - 10 saat) esnasında, etilenin yüzde 90'ından fazlası polimerden çıkarılır. Benzer gazdan arındırma sürelerinde, kalıntı VA yalnızca %60 oranında giderilir ve polimerde, taze peletlenmiş ürünlerdeki başlangıç etilen derişimiyle karşılaştırılabilir olan önemli miktarda VA kalır. Polimerdeki VA'nın başlangıçtaki nispeten yüksek derişimi ve polimerden difüzyonun kayda değer ölçüde daha yavaş olması, gaz giderme süresinin önemli ölçüde daha uzun olmasını (üç ila dört kat daha uzun) gerektirir. Sonuçta meydana gelen etki, gazdan arındırma silosunun havalandırma gazında VA derişiminin düşük olmasıdır; çıkış gazının bu nedenle düşük olan ısı değeri, yakma fırınına yakıt eklenmesini gerektirir ve havalandırma gazının termal arıtmasını istenmeyen bir durum haline getirir. Reaktifliği yüksek komonomerleri (örn. akrilik asit, akrilat) baz alan kopolimerler genellikle üründe yüksek kalıntı komonomer içeriğine yol açmaz.

Elektrik ve monomer tüketimi, polimere azami dönüşüm sınırlamaları ve kopolimerizasyon prosesinde mümkün sıcaklıkların sınırı nedeniyle, LDPE homopolimerleri için gözlemlenen

rakamlara kıyasla daha yüksektir. EVA kopolimer üretimi ve su, atık su ve katı atık akışları için diğer performans verileri, homopolimer prosesi için olanlara benzer. Tablo 3.10, ton EVA kopolimeri başına emisyon ve tüketim verilerini göstermektedir.

	Birim	Emisyon/tüketim
Monomer tüketimi	kg	1020
Doğrudan elektrik tüketimi	kWs	1250
Su tüketimi	m ³	2,8
Toz emisyonu	g	29
UOB emisyonu	g	4470*
KOİ emisyonu	g	70
Etkisiz atık	kg	1,3
Tehlikeli atık	kg	5
(*) VA derişimine bağılı olarak. Verilen değer, ağırlıkça %18 VA içeren kopolimer içindir.		

Tablo 3.10: Ton EVA kopolimeri başına emisyon ve tüketim verileri

3.3.3 Yüksek yoğunluk polietilen (HDPE)

Tablo 3.11'de gösterilen emisyon ve tüketim verileri, verilerini bildiren 24 tesisin emisyon ve tüketim seviyelerini temsil etmektedir. Bu tesislerin ortalama yaşı 15 yıl olup 1999 yılında ortalama kapasiteleri yılda 161 kt[^]dir.

Tablo 3.11'de sunulan veriler, enerji ve su tüketimi değerinde ciddi sapmaya yol açabilecek polietilen bimodalılığı veya polimerlerde yüksek molekül ağırlığı gibi farklı ürün özelliklerini dikkate almamaktadır.

1999 HDPE kıyas ölçütü	Avrupa ortalaması	İlk %50 ortalama	3. çeyrek ortalama	4. çeyrek ortalama
Monomer tüketimi ¹	1027	1008	1024	1066
Doğrudan enerji tüketimi ²	700	570	720	940
Birincil enerji tüketimi ³	1420	1180	1490	1840
Su tüketimi ⁴	2,3	1,9	2,3	3,1
Toz emisyonu ⁵	97	56	101	175
UOB emisyonu ⁶	2300	650	2160	5750
KOİ emisyonu ⁷	67	17	66	168
Etkisiz atık ⁸	2,8	0,5	2,3	8,1
Tehlikeli atık ⁹	3,9	3,1	3,9	5,6

1. Ton ürün başına kilogram cinsinden monomer tüketimi (kg/t). Ortalama değerin yüksekliği, 4. çeyrekteki tesis sayısının az olmasından kaynaklanmaktadır.

2. Ton ürün başına kW's cinsinden doğrudan enerji (kW's/t). Doğrudan enerji, enerjinin verildiği gibi tüketimine karşılık gelir

3. Ton ürün başına kW's cinsinden birincil enerji (kW's/t). Birincil enerji, fosil yakıt miktarına geri hesaplanan enerjidir. Birincil enerji hesaplaması için kullanılan verimler şunlardır: elektrik: %40 ve buhar: % 90

4. Ton ürün başına m³ cinsinden su tüketimi (m³/t)

5. Ton ürün başına gram cinsinden havaya toz emisyonları (g/t). Toz, katılımcılar tarafından bildirilen tozun tümünü içerir. Esas olarak ekstrüzyon öncesi kurutma tozundan kaynaklanan toz emisyonu.

6. Ton ürün başına gram cinsinden havaya UOB emisyonları (g/t). UOB, kaçak emisyonlar dahil tüm hidrokarbon ve diğer organik bileşikler içerir

7. Ton ürün başına gram cinsinden suya KOİ emisyonları (g/t).

8. Ton ürün başına kilogram cinsinden etkisiz atık (atık sahasına) (kg/t)

9. Ton ürün başına kilogram cinsinden tehlikeli atık (arıtma veya yakmaya) (kg/t)

Tablo 3.11: HDPE tesislerinin emisyon ve tüketim verileri

Ek olarak, aşağıdaki veriler bir Üye Devlet tarafından rapor edilmektedir (Tablo 3.12):

	Birim	Emisyon
UOB	g/ton	640 - 670
Toz	g/ton	16 - 30
Atık	kg/ton	5

Tablo 3.12: Almanya'daki HDPE tesislerinin emisyon verileri
[27, TWGComments, 2004]

3.3.4 Lineer alçak yoğunluk polietilen (LLDPE)

Tablo 3.13'te gösterilen emisyon ve tüketim verileri, verilerini bildiren sekiz tesisin emisyon ve tüketim seviyelerini temsil etmektedir. Bu tesislerin ortalama yaşı 10 yıl olup 1999 yılında ortalama kapasiteleri yılda 200 kt'dir.

1999 LLDPE kıyas ölçütü	Avrupa ortalaması	İlk %50 ortalama	3. çeyrek ortalama	4. çeyrek ortalama
Monomer tüketimi ¹	1026	1015	1031	1043
Doğrudan enerji tüketimi ²	680	580	655	890
Birincil enerji tüketimi ³	1150	810	1250	1720
Su tüketimi ⁴	1,8	1,1	1,9	3,3
Toz emisyonu ⁵	27	11	28	58
UOB emisyonu ⁶	730	180 - 500	970	1580
KOİ emisyonu ⁷	68	39	69	125
Etkisiz atık ⁸	1,3	1,1	1,3	1,7
Tehlikeli atık ⁹	2,7	0,8	2,2	6,9

1. Ton ürün başına kilogram cinsinden monomer tüketimi (kg/t)
2. Ton ürün başına kW's cinsinden doğrudan enerji (kW's/t). Doğrudan enerji, enerjinin verildiği gibi tüketimine karşılık gelir
3. Ton ürün başına kW's cinsinden birincil enerji (kW's/t). Birincil enerji, fosil yakıt miktarına geri hesaplanan enerjidir. Birincil enerji hesaplaması için kullanılan verimler şunlardır: elektrik: %40, buhar: % 90
4. Ton ürün başına m³ cinsinden su tüketimi (m³/t)
5. Ton ürün başına gram cinsinden havaya toz emisyonları (g/t). Toz, katılımcılar tarafından bildirilen tozun tümünü içerir
6. Ton ürün başına gram cinsinden havaya UOB emisyonları (g/t). UOB, kaçak emisyonlar dahil tüm hidrokarbon ve diğer organik bileşikler içerir. UOB emisyonları, komonomer tipine bağlıdır (C4 için 180 ppm ve C8 için 500 ppm)
7. Ton ürün başına gram cinsinden suya KOİ emisyonları (g/t).
8. Ton ürün başına kilogram cinsinden etkisiz atık (atık sahasına) (kg/t)
9. Ton ürün başına kilogram cinsinden tehlikeli atık (arıtma veya yakmaya) (kg/t)

Tablo 3.13: LLDPE tesislerinin emisyon ve tüketim verileri

3.3.5 Polipropilen (PP)

PP üretimi için emisyon ve tüketim seviyeleri bildirilmemiştir. Prensip, karşılık gelen PE proseslerine eşdeğer olarak kabul edilebilirler.

Karşılaştırılabilir prosesler şunlardır:

- HDPE bulamaç prosesi ile geleneksel PP süspansiyon (bulamaç) prosesi
- LLDPE üretimi ile PP gaz fazı prosesi
- Modern PE gaz fazı prosesi ile PP süspansiyon (dökme) prosesi.

PP ve PE proseslerinin enerji verimliliği ile ilgili olarak, enerji tüketiminin üretilen polimerlerin doğasıyla önemli ölçüde bağlantılı olduğuna dikkat edilmelidir. Örneğin, darbeye dirençli PP kopolimerlerinin yanı sıra bimodal PE genellikle iki veya daha fazla reaktör gerektirir ve bu da reaktör bölümü için daha yüksek tüketim seviyesine neden olur. Ayrıca yüksek moleküler ağırlıklı polimerler, ekstrüzyon bölümünde önemli ölçüde daha fazla enerji gerektirir. Belirli bir proses için polimer özelliklerindeki tip farklılıkları, farklı tesisler arasında enerji tüketiminde %20'ye kadar değişime neden olabilir. Süspansiyon PP (bulamaç (çözücü) veya yığın (sıvılaştırılmış monomer)) proseslerinin enerji tüketimi, HDPE bulamaç işlemi ile karşılaştırılabilir niteliktedir.

Sürecin kendine özgü doğası ve ürün gereksinimleri göz önüne alındığında, kapasitör filmi üretimi için enerji ve UOB seviyeleri daha yüksektir.

HDPE prosesinin monomer tüketim verileri, polipropilen tesisleri tarafından kullanılan monomer hammaddesinin değişken saflığı nedeniyle polipropilen süreci için biraz farklıdır.

Ek olarak, özel ürün üretimi belirli bir prosesin emisyonlarını ve tüketimini etkiler.

3.3.6 Polietilen üretimi için ekonomik parametreler

Tablo 3.14, polietilen üretimi için açıklanan proseslerin üretim maliyetlerine genel bir bakışı göstermektedir. Tüm veriler, hem etilen hem de büten-1 için hammadde fiyatı 600 USD/ton alınarak farklı prosesler için standartlaştırılmıştır. Proseslerin tümü için besleme stoku fiyatının %80 civarında etkiye sahip olduğu görülmektedir. Kullanılan tüm veriler, yeni büyük ölçekli tesisler için ChemSystem (LDPE ve LLDPE için 1996/97 ve HDPE için 1999/2000) verilerine dayanmaktadır.

Ürün	LDPE	LLDPE	LLDPE	HDPE	HDPE	HDPE
Teknoloji	Boru tipi	Gaz fazı	Çözelti	Gaz fazı	Bulamaç döngüsü	Bulamaç kabı
Komonomer	Yok	Büten-1	Büten-1	Büten-1	Büten-1	Büten-1
Katalizör/başlatıcı ¹	Peroksit	Ziegler-Natta	Ziegler-Natta	Ziegler-Natta	Ziegler-Natta	Ziegler-Natta
Kapasite (kt/yıl)	300	250	250	200	200	200
Toplam tesis sermayesi (milyon ABD doları)	141	105 - 114	154	90 - 97	108	121 - 138
Üretim maliyetleri (USD/t)						
Monomer + komonomer	597	603	600	603	600	600
Diğer hammaddeler	18	36	36	30	30	30
Hizmetler	25	20	28	22	30	28
Değişken maliyetler	640	659	664	655	660	658
Doğrudan maliyetler	17	17	21	20	21	23
Dağıtılmış maliyetler	17	17	22	19	21	24
Toplam Nakit maliyetler	674	693	707	694	702	705
Amortisman	59	55	77	59	68	81
Toplam üretim maliyetleri	733	748	784	753	770	786

Tablo 3.14: Polietilen üretiminin ekonomik parametreleri

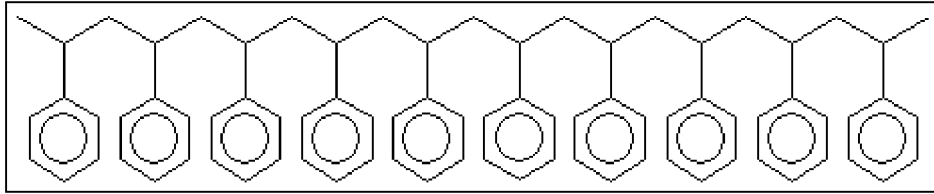
4 POLİSTİREN

[3, APME, 2002, 15, Ullmann, 2001]

4.1 Genel bilgi

Polistiren; polietilen, polipropilen ve polivinil klorürü de içeren standart termoplastik grubuna aittir. Kendine has özelliklerinden dolayı polistiren çok geniş bir uygulama yelpazesinde kullanılabilir.

Stiren ilk olarak 1831 yılında Bonastre tarafından kehribar ağacının reçinesinden izole edilmiştir. Bu monomer, polimerinin de ilk tanımını yapan E. Simon tarafından 1839 yılında adlandırılmıştır. 1925 civarında başlayan polistiren (Şekil 4.1'de gösterilen moleküler yapı) endüstriyel üretim prosesi geliştirmesi, 1930'da Almanya'da başarıyla sonuçlandı. Polistiren ilk olarak Amerika Birleşik Devletleri'nde 1938'de ticari ölçekte üretildi.



Şekil 4.1: Polistirenin moleküler yapısı

Dünya çapında polistiren tüketimi 16,7 Mt/yıl olup bunun 4,2 Mt'u Avrupa'da kullanılmaktadır. Polistiren tüketiminin ortalama büyüme oranı dünya çapında %4'ken Avrupa'da yalnızca %2,4'tür. 2000 yılında bölgelere göre küresel ihracat talebi dahil yıllık polistiren kullanımı Tablo 4.1'de verilmiştir.

Bölge/yıl	1980	1990	2000
Batı Avrupa	1,6	2,5	3,7
Doğu Avrupa	0,1	0,2	0,5
NAFTA	1,3	2,3	4,1
Asya Pasifik	1,7	3,5	6,8
Güney Amerika	0,5	0,5	0,6
Afrika ve Batı ve Orta Asya	0,1	0,3	1
Dünya	5,3	9,3	16,7

Tablo 4.1: Dünya çapında polistiren kullanımının Mt/yıl cinsinden gelişimi

Pratikte üç farklı polistiren türü ayırt edilir. Şeffaf ve kırılkan polimere genel amaçlı polistiren (GPPS); beyaz, parlak olmayan ancak nispeten esnek, kauçukla modifiye edilmiş polistirene ise darbeye (yüksek) dirençli polistiren (IPS veya HIPS) denir. Genişletilebilir veya köpük polistiren (EPS), farklı üretim teknikleri nedeniyle üçüncü grup olarak ayırt edilir.

4.1.1 Genel amaçlı polistiren (GPPS)

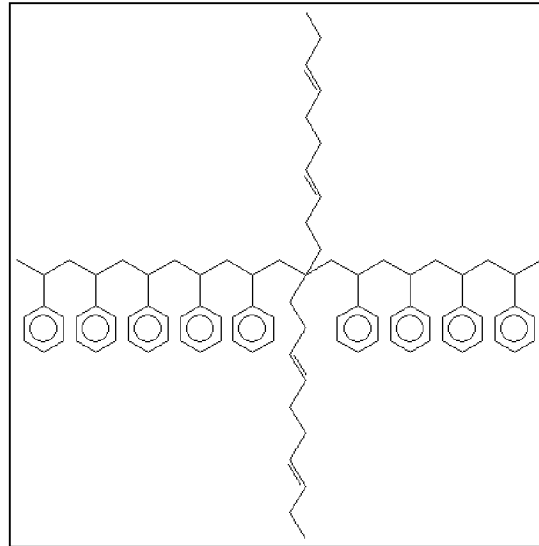
GPPS, yüksek parlaklığa sahip sert, şeffaf bir malzemedir. Genel amaçlı (GP) polistiren en yaygın tanımıdır, ancak standart polistiren, normal polistiren, şeffaf polistiren veya stiren homopolimer gibi terimler de kullanılmaktadır. Bu bölümde ISO 1622-2 doğrultusunda polistiren (PS) kalıplama malzemesi tanımı kullanılmaktadır. 100 °C'nin altında PS kalıplama malzemeleri, birçok uygulama alanı için yeterli mekanik mukavemete, iyi dielektrik özelliklere ve çok sayıda kimyasala karşı dirence sahip cam benzeri bir malzeme verecek şekilde katılaşır. Yumuşama

noktasının üzerinde, şeffaf polistiren yumuşar ve reçinenin enjeksiyonla kalıplama veya ekstrüzyon gibi yaygın endüstriyel tekniklerle kolayca işlenmesine olanak tanır. PS kalıplama malzemesi, reçinenin son kullanım için işlenmesine yardımcı olmak için küçük miktarlarda (içte veya dışta) yağlayıcı içerebilir. Bileştirme yoluyla antistatik ajanların, UV stabilizatörlerinin, cam elyafların veya renklendiricilerin eklenmesi de yaygındır.

GPPS'in düşük özgül ağırlık koşullarında sunduğu üst düzey şeffaflık, kalıplanabilirlik ve ısı kararlılığı, çok ekonomik türlerin enjeksiyonla kalıplanmasına veya ekstrüzyona tabi tutulmasına olanak tanır. Tüketici ihtiyaçlarını karşılamak üzere çok çeşitli seçenekler sunan çeşitli kalite sınıfları mevcuttur. Başlıca uygulama alanları tek kullanımlık bardaklar, küçük kaplar, tek kullanımlık mutfak gereçleri, kozmetik kutuları, elektronik cihazlar için toz örtüleri, parlak kağıtlar için kaplamalar, soğutma tepsileri, CD ve mücevher kutuları, tıbbi pipetler, bakteri üretme tabakları ve et tepsileridir.

4.1.2 Darbeye yüksek dirençli polistiren (HIPS)

Nispeten kırılgan olan PS kalıplama malzemelerinin mekanik özellikleri, kauçuklar, yani polibütadien eklenerek önemli ölçüde geliştirilebilir. Darbeye yüksek dirençli polistiren, sertleştirilmiş PS veya kauçukla geliştirilmiş PS olarak da bilinir; ISO 2897-2 tarafından darbeye dayanıklı polistiren (IPS) olarak tanımlanır. Başlangıçta HIPS üretim prosesleri, PS kalıplama malzemelerinin bir kauçuk bileşenle karıştırılmasına dayanıyordu. Bununla birlikte, polibütadien mevcut olduğunda stirenin polimerizasyonu çok daha etkilidir. Polistiren ve polibütadienin karışmaması nedeniyle iki fazlı bir sistem oluşur. Polistiren sürekli fazı (matris) oluştururken polibütadien dağınık fazı (kauçuk partikülü) oluşturur. Kauçuk partikülleri küçük polistiren kalıntıları içerir. HIPS'deki kauçuk parçacıkları genellikle 0,5 – 10 µm çapa sahiptir. Bu nedenle görünür ışığı dağıtırlar ve PS kalıplama malzemelerinin şeffaflığı ortadan kalkar. Şekil 4.2, polistiren ve polibütadien zincirlerini içeren HIPS yapısını göstermektedir. PS kalitelerinin kalıplanmasında yaygın olarak kullanılan katkı maddeleri de HIPS ile bileştirilebilir. Ayrıca kauçuk stabilizasyonu için antioksidanlar kullanılır ve özel PS uygulamaları için alev geciktiriciler eklenir.



Şekil 4.2: Darbeye yüksek dirençli polistirenin moleküler yapısı

Darbeye yüksek dirençli polistiren (HIPS), işleme kolaylığı, düşük maliyeti ve yüksek performansı nedeniyle birçok kullanım ve uygulamaya sahiptir. Enjeksiyon kalıplama, ekstrüzyon ve ısıl biçimleme yoluyla ürünlere dönüştürülür. Başlıca son kullanımlar arasında paketleme, tek kullanımlık kaplar ve bardaklar, tüketici elektroniği, tıraş bıçakları, ses ve video kasetleri, TV dolapları, soğutma gömlekleri, bilgisayar kasaları ve oyuncaklar bulunur. HIPS ayrıca otomotiv endüstrisine yönelik olarak polifenilen oksit ile mühendislik reçinesi karışımları yapmak için kullanılır.

Tablo 4.2, 2000 yılında AB-15'teki ana polistiren üretimini (GPPS ve HIPS) göstermektedir.

Üretici	Kapasite kt/yıl	Konumlar
A Şirketi	470	Fra., Birl. K., İsp.
B Şirketi	602	Bel., Alm., İsp.
C Şirketi	450	Alm., Fra., İsv.
D Şirketi	630	Bel., Alm., İsp., Hol., Yun., Birl. K.
E Şirketi	390	İta., Bel.
F Şirketi	280	Birl. K., Hol.

Tablo 4.2: 2000 yılında AB-15'teki PS (GPPS + HIPS) üreticileri

4.1.3 Genleşebilir polistiren (EPS)

Genleşebilir polistiren (EPS) boncuklarının üretimi ve bunların genleştirilmiş polistiren köpüklere işlenmesi için kullanılan teknikler, 1940'ların sonunda bu yeni hammaddeyi Styropor ticari adı altında pazarlayan BASF tarafından geliştirilmiştir. Patentlerin sona ermesi ve ruhsatlarla diğer hammadde üreticileri ve ticari isimler ortaya çıktı. Genleşebilir polistiren, üfleme ajanlarının eklendiği stiren süspansiyon polimerizasyonu ile üretilir; elde edilen polimer boncuklar daha sonra farklı boyutlarda boncuklar halinde elenir. Son kullanıma bağlı olarak farklı kaplamalar uygulanabilir.

EPS köpükler son hallerinde hacimce yaklaşık %95 hava içerir. EPS köpüklerin en önemli ürün özellikleri, mükemmel ısı yalıtımı, iyi mukavemet ve düşük yoğunluklarda bile şok emilimidir. Avrupa'da hafif sert EPS köpüğünün başlıca uygulamaları, duvarlar, boşluklar, çatılar, zeminler, mahzenler ve temeller için ısı yalıtımı olmak üzere inşaat sektöründedir. Bloklardan şekle göre kesilmiş veya tipik olarak 10 – 50 kg/m³ aralığında yoğunluklarla çevresel kalıplanmış levhalar, lamine elemanlar, sandviç paneller vb. üretmek üzere ya olduğu gibi ya da diğer yapı malzemeleriyle kombinasyon halinde kullanılır. EPS köpüğünün bir ambalaj malzemesi olarak başarısı, genel özelliklerinin yanı sıra maliyet etkinliğine de dayanmaktadır. Kalıplanmış kutular, son derece hassas aletlerin, kırılğan cam, seramik ürünlerin ve ağır makine parçalarının yanı sıra balık, meyve ve sebze gibi bozulabilir gıdaların paketlenmesi için de eşit derecede uygundur. EPS paketleme, hasarı, nakliye ağırlığını ve işçilik maliyetlerini azaltarak tasarrufa olağanüstü katkılarda bulunmuştur.

Tablo 4.3, 2000 yılında AB-15'teki başlıca EPS üreticilerini göstermektedir.

Üretici	Kapasite kt/yıl	Konumlar
A Şirketi	228	Alm., İsp.
B Şirketi	145	Fra., Alm.
C Şirketi	40	Alm.
D Şirketi	90	İta., Bel.
E Şirketi	295	Fra., Hol., Birl. K.
F Şirketi	54	Hol.
G Şirketi	50	Hol.
H Şirketi	70	Fin.

Tablo 4.3: 2000 yılında AB-15'teki EPS üreticileri

4.2 Polistiren üretiminde uygulanan prosesler ve teknikler

4.2.1 Prosese genel bakış

Polistiren üretim süreci, sıcaklık, basınç ve dönüşüm oranı gibi bir dizi parametreyle kontrol edilen bir reaktör veya reaktör serisi gerektirir. Süreç, iyi tanımlanmış koşullar altında reaktörlere çözücü, başlatıcı (isteğe bağlı) ve zincir aktarım ajanları gibi birkaç ham maddenin eklenmesini gerektirir. Reaksiyon ısısı, yeni gelen beslemeye aktarılarak ve/veya çözücü buharlaştırılarak ve/veya ısı aktarım ortamı, yani dolaşımdaki yağ yoluyla uzaklaştırılır.

Reaktör dizisinden çıkan ham ürün, %60 ila 90 arasında katı içeriğine sahiptir. Dönüştürülmemiş monomer ve çözücünün çıkarılması için, ham ürün 220 - 260 °C'ye ısıtılır ve yüksek vakumdan geçirilir. Buharsızlaştırma adımı denen bu süreç bir veya iki aşamalı olabilir. Son olarak, temizlenmiş, yüksek saflıkta polimer granüle edilir. Monomer ve çözücü, buharsızlaştırma bölümünde sıyrılır ve işlem içinde geri dönüştürülür.

4.2.1.1 Polistiren üretim kimyası

Stiren polimerize edildiğinde polistiren oluşur. Stirenin polimerizasyonu ısı, serbest radikal, anyonik veya katyonik ekleme gibi herhangi bir bilinen başlatma tekniği ile indüklenen bir zincir büyüme reaksiyonudur. Polistiren ürünü, yüksek şeffaflığa ve iyi fiziksel ve elektriksel özelliklere sahip beyaz renkli bir polimerdir.

Polimerizasyon sırasında stiren molekülünün vinil bağı kaybolur ve ~ 710 kJ/kg ısı açığa çıkar (çift bağı hidrojenasyon ısısına eşdeğer). Saf monomerde 0,905 g/cm³'ten saf polimerde 1,045 g/cm³'e yükselen yoğunluk, dönüşümün doğrusal bir fonksiyonudur. Molekül ağırlığı monomerde 104 g/mol değerinden polimerde 200000 ve 300000 g/mol değerlerine yükselir.

Monomerin polimere dönüştürülmesinde beş farklı kimyasal reaksiyon rol alır. Bu adımlar şunlardır:

- radikal oluşumunu başlatma
- zincirleri başlatma
- yayılma veya zincir büyümesi
- zincir aktarımı
- aktif zincir uçlarının sonlandırılması.

4.2.1.1.1 Başlatma

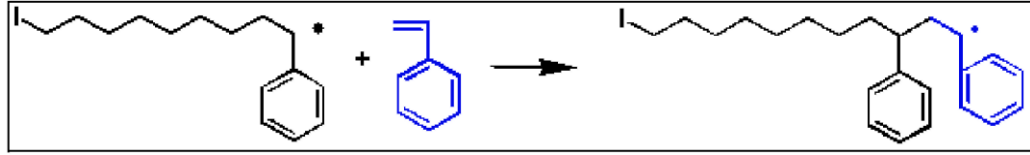
Stiren, ısı ile kendiliğinden polimerizasyona uğrayabilir. Stiren, bol miktarda ısı uygulandığında yeterli serbest radikal üretebilir. Bu radikaller daha sonra yüksek dönüşüm oranlarında yüksek moleküler ağırlıklı polimerler oluşturmak üzere fazlalık stiren monomerleriyle yayılma adımlarına katılırlar.

Stiren polimerizasyonunu başlatmanın bir alternatif yöntemi, serbest radikal oluşturucuların eklenmesine bağlıdır. Ayrışma hızlarına bağlı olarak farklı sıcaklıklarda kullanılan çeşitli katalizörler mevcuttur, ancak endüstriyel üretim süreçlerinde peroksitin tek başına kullanımı yaygındır. Diğer başlatıcı sınıfları genellikle ya kolayca temin edilemez ya da stiren polimerizasyonu koşulları altında yeterince kararlı değildir.

4.2.1.1.2 Yayılma

Şekil 4.3, radikal bir polistiren polimerizasyonunda yayılma mekanizmasını göstermektedir. Fazlalık monomer olduğunda zincir uçlarına stiren ilavesi tekrarlanır ve polimer zincirleri oluşur.

Polimer zincirinin bileşimi çoğunlukla sıcaklığa ve zamana bağlıdır.



Şekil 4.3: Polistiren işleminde zincir yayılımı

4.2.1.1.3 Zincir aktarımı

Zincir aktarımı sırasında, büyüyen zincir ve zincir aktarım ajanı arasında aktif radikaller değiş tokuş edilir. Bu, büyüyen zincirin etkinsizleşmesine neden olur. Radikal daha sonra, ayrılmış olan zincir aktarım maddesi tarafından taşınır ve başka bir polimer zinciri başlatır. Zincir aktarım maddeleri, polimer zincirinin uzunluğunu ve bunun sonucunda bitmiş ürünün eriyik akışını düzenlemek için polistiren üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Merkaptan türevleri çeşitleri en yaygın olarak kullanılan zincir aktarım maddeleridir.

4.2.1.1.4 Sonlandırma

Sonlandırma sırasında aktif serbest radikaller başka bir radikal ile reaksiyona girerek kaybolur ve böylelikle zincirin sonunda ya etkisiz varlıklar ya da doymamış bağlar oluştururlar. Radikallerin sonlanması çok az aktivasyon enerjisi gerektiren veya hiç gerektirmeyen son derece hızlı bir reaksiyondur.

4.2.1.2 Hammaddeler

4.2.1.2.1 Stiren

Saf stiren durudur ve renk oluşumu normalde metal pası gibi kirlilikten kaynaklanır. Stiren, çeşitli yöntemlerle kolayca polimerize edilebilmek ve çok çeşitli diğer monomerlerle (akrilatlar, metakrilatlar, akrilonitril, bütadien ve maleik anhidrit) kopolimerleştirilebilmek açısından olağanüstü kapasitelere sahiptir. Bu nedenle, stirenin depolanmasında en büyük endişe kaynağı, önlenmesi gereken bir ısı sürüklenme reaksiyonu olan kendiliğinden polimerizasyondur. Stiren için uzun raf ömrü sağlamada en önemli faktörler şunlardır: düşük sıcaklıklar, yeterli inhibitör seviyeleri, depolama ve taşıma ekipmanında doğru yapı malzemeleri ve iyi temel tesis bakımı.

Nakliye ve takip eden depolama sırasında polimer oluşumunu ve oksidatif bozunmayı önlemek için bir inhibitör TBC (4-tert-butylcatechol) eklenir. TBC, az miktarda oksijen varlığında oksitleme ürünleriyle (serbest radikal oluşturan peroksitler) reaksiyona girerek polimerizasyonu önler. İnhibitör seviyesi, 4 ila 5 ppm olan asgari derişimin daima üzerinde tutulmalıdır. Standart TBC seviyesi 10 ila 15 ppm'dir.

4.2.1.2.2 Serbest radikal başlatıcılar

Serbest radikal başlatıcılar, termal başlatmadan daha düşük bir sıcaklıkta radikaller oluşturarak hat üretkenliğini artırmak ve/veya HIPS kalitesini iyileştirmek için kullanılır. Stiren polimerizasyonu sırasında organik peroksitler genellikle 1000 ppm altında derişimde kullanılır.

4.2.1.2.3 Zincir aktarım maddeleri

Zincir aktarım işlemi, 'aktif merkezin bir polimer molekülünden diğerine aktarıldığı, kaynak molekül etkinsizleşirken diğer molekülün art arda monomer ekleme yetisi kazandığı' bir işlem olarak tanımlanır. Aktivitenin aktarıldığı molekül zincir aktarım maddesidir. Zincir aktarımının işlevi, polimerin molekül ağırlığını azaltmaktır ('düzenlemektir'). En yaygın zincir aktarım

ajanları TDM (t-dodesil merkaptan) veya NDM'dir (n-dodesil merkaptan).

4.2.1.2.4 Stabilizatörler

Antioksidanlar genellikle polimerleri atmosferik oksijen ile reaksiyonun neden olduğu bozulmaya (zincir kırılmasına) karşı korumak için kullanılır. Kauçuğun bulunmadığı sürekli yığın polimerizasyonu koşullarında, stabilizatörlerin GPPS sentezinde kullanılması gerekli değildir. HIPS üretimi söz konusu olduğunda, eklenen kauçuk parçacıklarının ömrü antioksidanlar eklenerek uzatılır.

4.2.1.2.5 Dahili yağlayıcılar ve kalıp ayırıcı maddeler

Polistiren dişi kalıbının yüksek molekül ağırlığı nedeniyle PS'de akabilirlik ve işlenebilirlik, harici veya dahili yağlayıcıların eklenmesini gerektirir. Dahili yağlayıcıların en yaygın kullanılanları olan madeni yağlar ya polimerizasyon sırasında ya da üretim hatlarının bitirme bölümünün sonraki aşamalarında eklenir. Madeni yağların derişimi PS'de %0 – 8 arasındadır.

Polimerizasyon işlemine %0,2'ye kadar kalıp sıyırma maddeleri de eklenebilir. Çinko stearat en yaygın olarak kullanılan kalıp sıyırma maddesidir. PS üretimi sırasında bitirme işlemi sırasında veya sonrasında harici yağlayıcılar eklenebilir. En yaygın harici yağlayıcılar N-N' etilen bis stearamid ve polietilen glikol 400'dür.

4.2.1.2.6 Boyalar

Polimerin rengini kontrol etmek için GPPS'e birkaç ppm mavi boya eklenir. Boyalar genellikle besleme hazırlığı sırasında stiren içinde çözülür ve polimerizasyon dizisine beslenir.

4.2.1.2.7 Kauçuk

GPPS ve HIPS süreçleri arasındaki temel fark, besleme sistemine kauçuk eklenmesidir. Kauçuklar, renksiz veya beyaz/şeffaf renkli katı benzeri malzemelerdir. En yaygın olarak, düşük/orta ve yüksek eşyanlı kauçuklar olmak üzere iki farklı sınıf polibütadien bazlı kauçuk uygulanır. Çözünmüş kauçuk, polimerizasyon prosesinin başlangıcında ilave edilir. Bitmiş HIPS'deki kauçuğun nihai derişimi %15'e kadardır.

4.2.2 Genel amaçlı polistiren (GPPS) süreci

4.2.2.1 Süreç tanımı

Stiren (potansiyel olarak saflaştırılmış) ve işleme yardımcısı gibi ham maddeler reaktöre/reaktörlere beslenir. Reaktör dizisi genellikle sürekli karıştırılan tank reaktörlerini (CSTR) ve/veya tıkaçlı akış reaktörlerini (PFR) içerir.

Stirenin kendisi reaksiyonun çözücüsü olarak işlev görür. Ayrıca, daha iyi reaksiyon kontrolü sağlamak için %10'a kadar etil benzen eklenebilir. Reaktörlerin sıcaklıkları 110 ile 180 °C arasında tutulur. Reaksiyon basıncı, PFR için 1 MPa'a kadar ve CSTR için atmosfer veya atmosfer altı basınçtır.

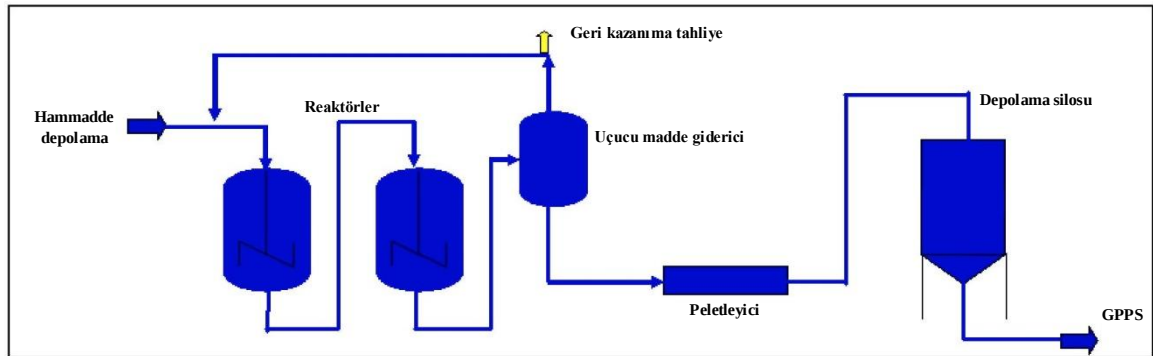
Besleme akımına veya reaktörlere ilave kimyasallar eklenir. Reaktör dizisinin sonunda, stiren monomer dönüşümü katı polistiren ürününün %60 – 90'ına ulaşır. Proses akışı daha sonra, polimeri reaksiyona girmeyen türlerden ayırmak üzere bir veya iki flaşın (bir veya iki buharsızlaştırma kabı) yer aldığı bir buharsızlaştırma bölümünden geçer. Gaz buharlaştırıcılar yüksek sıcaklıklarda (220 – 260 °C) ve yüksek vakumlarda (<40 mbar) çalıştırılır.

İki buharsızlaştırma aşaması arasında, monomer giderimini iyileştirmek için su enjeksiyonu (sıyırma) eklenebilir. Yoğunlaşmanın ardından, reaksiyona girmemiş stiren ve etil benzen, ya doğrudan bir geri dönüşüm döngüsü kullanılarak ya da bir depolama tankı aracılığıyla besleme hattına geri döndürülür. Bu akışta istenmeyen bileşenlerin temizlenmesi gerçekleştirilir.

Eritilmiş polimer daha sonra, peletleyiciler tarafından kesilen (kuru olarak veya su altında) iplikler elde etmek üzere bir boya başlığından aktarılır. Kurutulduktan sonra, peletler pnömatik bir konveyöre boşaltılır ve daha sonra paketlenmek ve/veya yığın halinde nakledilmek üzere silolarda depolanır.

GPPS sürecinin tablolaştırılmış bir özeti Tablo 4.5'te gösterilmektedir.

GPPS sürecinin bir akış şeması Şekil 4.4'te gösterilmektedir.



Şekil 4.4: GPPS sürecini gösteren akış şeması

4.2.2.2 Teknik parametreler

Ürün tipi	Genel amaçlı polistiren
Reaktör tipi	Sürekli karıştırmalı tank reaktörleri ve/veya tıkaç akışlı reaktörler
Reaktör boyutları	5 - 120 m ³
Polimerizasyon türü	Radikal polimerizasyon
Polimerizasyon basıncı	1 MPa'a kadar
Polimerizasyon sıcaklığı	110 - 180 °C
Seyrelticiler	Stiren, etilbenzen
Katalizör	Organik peroksitler veya yok
Katkı maddeleri	Beyaz yağ, zincir aktarım maddeleri, yağlama maddeleri
Dönüşüm	% 60 - 90

Tablo 4.4: GPPS'nin teknik parametreleri

	Hazırlık Adımı		Reaksiyon Adımı	Son adım			
	Depolama	Saflaştırma (isteğe bağlı)	Reaktörler	Buharsızlaştırma	Peletleyici	Depolama	Paketleme
Amaç	Hammadde depolama	Safsızlıkların giderimi	Stiren polimerizasyonu	Reaksiyona girmemiş stiren ve çözücünün geri kazanımı	Polistiren pelet oluşumu	Yığın PS depolama	PS peletlerinin ambalajlanması
Giriş	Hammadde	Stiren	Proses besleme çözeltisi	PS + reaksiyona girmemiş türler	Nihai PS	PS peletleri	PS peletleri
Çıkış	Hammadde	Stiren	PS + reaksiyona girmemiş türler	SM ve seyreltici + PS	PS peletleri	PS peletleri	Paketlenmiş PS peletleri
Çalışma	-	Sürekli	Sürekli	Sürekli	Sürekli	Kesikli/sürekli	Kesikli/sürekli
Kapasite	Litreden tona	2 -5m ³	120 m ³ 'e kadar	İD	İD	İD	İD
Diğer detaylar	UD	Tükenmiş emici çıkarılır veya yenilenir	Seri halde CSTR ve/veya PFR. Kimyasal ilavesi mümkün	Vakum altında ayırma. Bir veya iki kap. Reaksiyona girmeyen türler geri dönüştürülür	Peletleyiciler + kurutucular + sınıflandırıcılar + konveyörler	UD	UD
Kilit parametreler	Sıcaklık	Stiren rengi	Sıcaklık ve/veya basınç kontrolü	Sıcaklık ve basınç kontrolü. Sıyırma mevcutsa su akışı	Pelet boyutu	Seviye kontrolü	Ağırlık
Kısaltmalar							
GPPS	genel amaçlı polistiren	PFR	tıkaçlı akış reaktörü	İD	ilgili değil		
CSTR	sürekli karıştırımlı reaktör	SM	stiren monomer	UD	uygulanabilir değil		
		PS	polistiren				

Tablo 4.5: GPPS sürecinin özeti

4.2.3 Darbeye yüksek dirençli polistiren (HIPS) süreci

4.2.3.1 Süreç tanımı

Süreç genel olarak GPPS süreciyle oldukça benzerdir. Ana farklılık noktası kauçuk bileşenin eklenmesidir. 35 kg'lık balyalarla alınan polibütadien kauçuk, küçük talaşlar halinde öğütülür. Bu kauçuk talaşları, yerçekimi veya pnömatik konveyör yoluyla çözülme tankına eklenir. Burada talaşlar, güçlü çalkalama ile %15'e kadar kauçuk içerebilen bir kauçuk çözeltisi elde etmek üzere stiren içinde çözülür.

Genellikle çözülme tankına antioksidan da eklenir. Ek olarak, beyaz yağ, peroksitler, geri dönüştürülmüş stiren, etilbenzen veya zincir aktarım maddeleri gibi başka kimyasallar da eklenebilir. Çözünen karışım daha sonra yığın polimerizasyonunun meydana geldiği reaktör dizisine sürekli olarak beslenir. Çözülme tankına eklenmeyen kimyasallar besleme akımına veya doğrudan reaktörlere eklenir.

Reaktör dizisi genellikle sürekli karıştırılan tank reaktörlerini (CSTR) ve/veya tıkaçlı akış reaktörlerini (PFR) içerir. Stirenin kendisi reaksiyonun çözücüsü olarak işlev görür. Ayrıca, daha iyi reaksiyon kontrolü sağlamak için %10'a kadar etil benzen eklenir. Reaktörlerin sıcaklıkları 110 ile 180 °C arasındadır. Bir PFR'de basınç 1 MPa'a kadardır, CSTR'de ise reaksiyonlar atmosfer veya atmosfer altı basınçta gerçekleştirilir. Reaktör dizisinin sonunda, stiren monomer dönüşümü %60 – 90 katıya ulaşır.

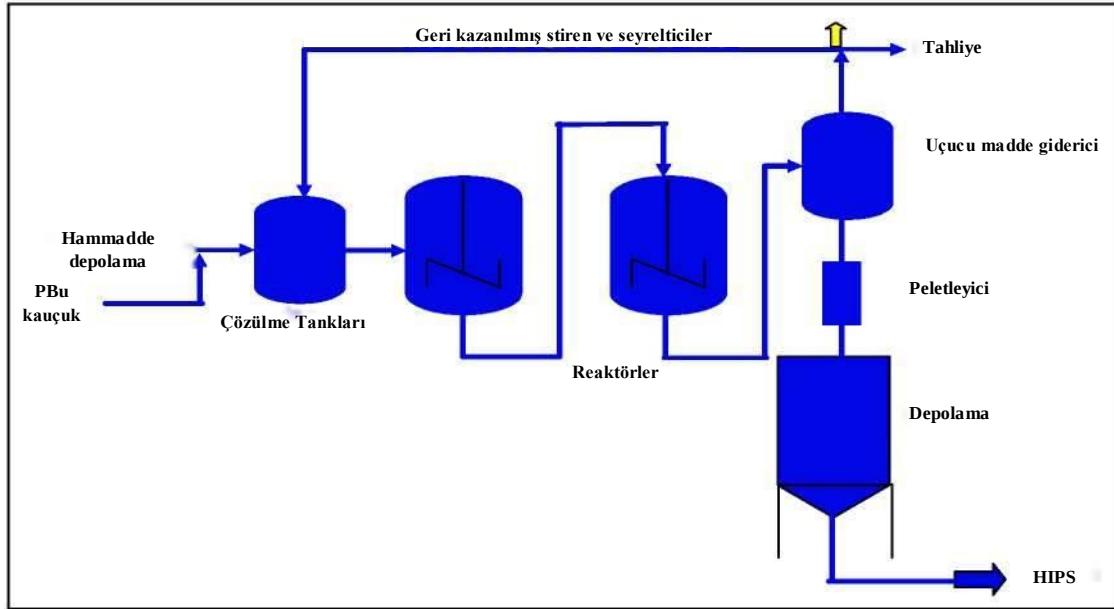
Proses akışı daha sonra, polimeri reaksiyona girmeyen monomerlerden ayırmak üzere bir veya iki flaşın (bir veya iki buharsızlaştırma kabı) yer aldığı bir buharsızlaştırma bölümünden geçer. Gaz buharlaştırıcılar yüksek sıcaklıkta (220 – 260 °C) ve yüksek vakumda (<40 mbar) çalıştırılır.

İki buharsızlaştırma aşaması arasında, monomer giderimini iyileştirmek için su enjeksiyonu (sıyırma) eklenebilir. Yoğunlaşmanın ardından, reaksiyona girmemiş stiren ve etil benzen, ya doğrudan bir geri dönüşüm döngüsü kullanılarak ya da bir depolama tankı aracılığıyla besleme hattına geri döndürülür. Bu akışta istenmeyen bileşenlerin temizlenmesi gerçekleştirilir.

Eritilmiş polimer daha sonra, peletleyiciler tarafından kesilen (kuru olarak veya su altında) iplikler elde etmek üzere bir boya başlığından aktarılır. Kurutulduktan sonra, peletler pnömatik bir konveyöre boşaltılır ve daha sonra paketlenmek ve/veya yığın halinde nakledilmek üzere silolarda depolanır.

HIPS sürecinin tablolaştırılmış bir özeti Tablo 4.7'de gösterilmektedir.

HIPS sürecinin bir akış şeması Şekil 4.5'te gösterilmektedir.



Şekil 4.5: HIPS sürecini gösteren akış şeması

4.2.3.2 Teknik parametreler

Ürün tipi	Darbeye orta ve yüksek dirençli polistiren
Reaktör tipi	Sürekli karıştırmalı tank reaktörleri ve/veya tıkaç akışlı reaktörler
Reaktör boyutları	3 - 50 m ³
Polimerizasyon türü	Radikal polimerizasyon
Polimerizasyon basıncı	1 MPa'a kadar
Polimerizasyon sıcaklığı	110 - 180 °C
Seyrelticiler	Stiren, etilbenzen
Katalizör	Organik peroksitler veya yok
Katkı maddeleri	Polibütadien, beyaz yağ, zincir aktarım maddeleri, yağlama maddeleri
Dönüşüm	% 60 - 90

Tablo 4.6: HIPS'nin teknik parametreleri

	Hazırlık Adımı			Reaksiyon Adımı	Son Adım			
	Depolama	Taşılayıcı	Çözülme sistemi	Reaktörler	Buharsızlaştırma	Peletleyici	Depolama	Paketleme
Amaç	Hammadde depolama	HIPS üretimi için PBu taşıma	Stiren içinde PBu çözülmesi	Stiren polimerizasyonu	Reaksiyona girmemiş stiren ve çözücünün geri kazanımı	Polistiren pelet oluşumu	Yığın PS depolama	PS peletlerinin ambalajlanması
Giriş	Hammadde	35 kg'a kadar balyalar	Hammaddeler + katkı maddeleri	Proses besleme çözeltisi	PS + reaksiyona girmemiş türler	Nihai PS	PS peletleri	PS peletleri
Çıkış	Hammadde	1 veya 2 cm boyutunda talaşlar	Proses besleme çözeltisi	PS + reaksiyona girmemiş türler	SM ve seyreltici + PS	PS peletleri	PS peletleri	Paketlenmiş PS peletleri
Çalışma	-	Kesikli/sürekli	Kesikli/sürekli	Sürekli	Sürekli	Sürekli	Kesikli/sürekli	Kesikli/sürekli
Kapasite	Litreden tona	İD	120 tona kadar	Reaktör başına 50 m ³ 'e kadar	İD	İD	İD	İD
Diğer detaylar	UD	PBu + öğütücü + konveyörün depolanması	Stiren içinde PBu çözülmesi; bazı kimyasalların eklenmesi	Seri halde CSTR ve/veya PFR. Kimyasal ilavesi mümkün	Vakum altında ayırma, bir veya iki kap. Reaksiyona girmeyen türler geri dönüştürülür.	Peletleyiciler + kurutucular + sınıflandırıcılar + konveyörler	UD	UD
Kilit Parametreler	Sıcaklık	Talaş boyutu	Sıcaklık, zaman, çalkalama	Sıcaklık ve/veya basınç kontrolü	Sıcaklık ve basınç kontrolü. Sıyırma mevcutsa su akışı	Pelet boyutu	Seviye kontrolü	Ağırlık

Kısaltmalar								
PBu	polibütadien kauçuk		PFR	tıkaçlı akış reaktörü		İD	ilgili değil	
HIPS	darbeye yüksek dirençli polistiren		SM	stiren, monomer		UD	uygulanabilir değil	
CSTR	sürekli karıştırımlı reaktör		PS	polistiren				

Tablo 4.7: HIPS sürecinin özeti

4.2.4 Genleşebilir polistiren (EPS) süreci

4.2.4.1 Süreç tanımı

Süspansiyon polimerizasyonu, genleşebilir polistirenin yüksek hacimli üretiminde hala en çok kullanılan prosestir. Radikalle başlatılan polimerizasyon yoluyla stiren monomerinin genleşebilir polistiren taneciklerine dönüştürülmesine imkan tanıyan kesikli bir prosestir. Stiren tipik olarak, bazı süspansiyon maddeleri ve/veya koruyucu kolloidler ve elektrolitler gibi bir takım ikincil bileşenler içeren sulu fazda çalkalanarak dağıtılır. Hem organik hem de mineral süspansiyon maddesi sistemleri kullanılabilir. Organik peroksitler stirene, su fazına dağılmadan önce eklenir.

Polimerizasyon daha sonra, reaksiyon karışımının sıcaklığını, monomerin polimere neredeyse tamamen dönüşümüne doğru adım adım yükselten bir programı takip eder. Normal ve izopentanin bir karışımı olan pentan, polimerizasyon sırasında bir şişirme maddesi olarak eklenir.

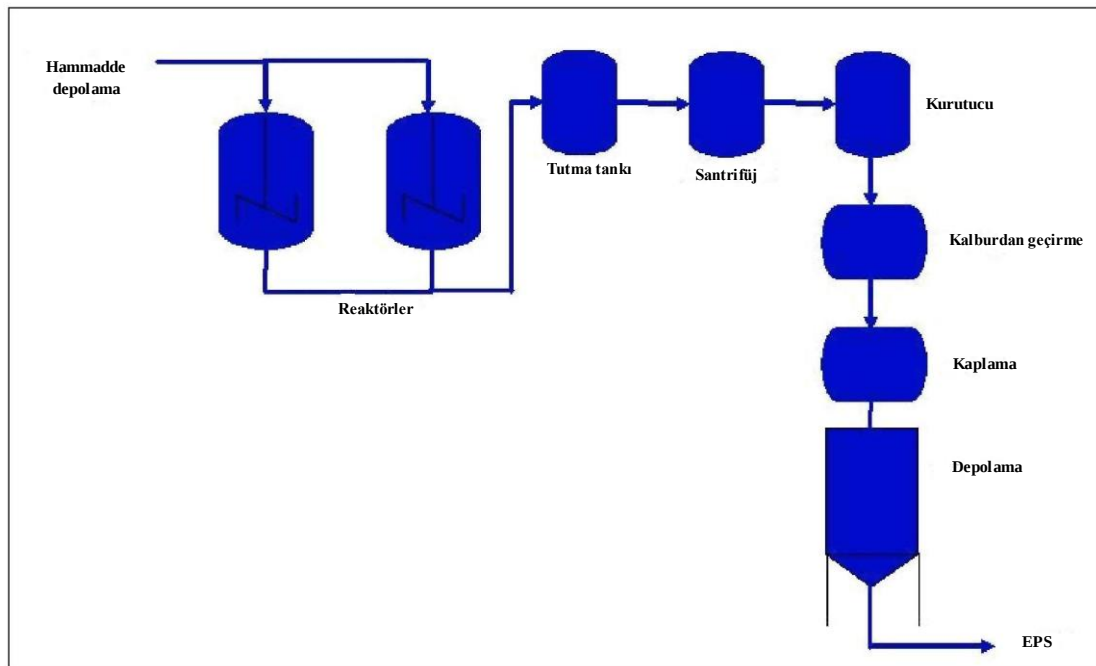
Süspansiyon maddesi sisteminin tipi ve kalitesi ile reaksiyon sıcaklık profili; iyi süspansiyon stabilitesi, boncuk boyutu dağılımı ve yüksek dönüşüm oranının sağlanmasında kritik öneme sahiptir. Bu parametreler aynı zamanda son ürünün özelliklerini de etkiler. Alev geciktirici sınıfların üretimi için özel olarak alifatik bromlu bir bileşik eklenir.

Polimerizasyonun sonunda süspansiyon soğutulur; genleşebilir polistiren boncuklar santrifüjleme yoluyla ayrılır, yıkanır ve daha sonra 35 °C olan nispeten düşük bir sıcaklıkta kurutulur.

Bunu takiben boncuklar, çeşitli ticari ihtiyaçlara ve uygulamalara karşılık gelen bir dizi boncuk boyutu fraksiyonuna elenir. Daha sonra, ürünün hem işleme özelliklerini hem de nihai performansını iyileştirmek üzere kaplamaları yapılır. Son olarak, bu genleşebilir polistiren boncuklar, sevkiyat için kaplarda veya silolarda paketlenir.

EPS sürecinin tablolaştırılmış bir özeti Tablo 4.9'da gösterilmektedir.

EPS sürecinin bir akış şeması Şekil 4.6'da gösterilmiştir.



Şekil 4.6: EPS sürecini gösteren akış şeması

4.2.4.2 Teknik parametreler

Ürün tipi	Genleşebilir polistiren
Reaktör tipi	Kesikli reaktörler
Reaktör boyutları	20 - 100 m ³
Polimerizasyon türü	Sulu süspansiyonda radikal polimerizasyon
Polimerizasyon basıncı	1 - 2 MPa
Polimerizasyon sıcaklığı	65 - 140 °C
Seyrelticiler	Stiren
Katalizör	Organik peroksitler
Katkı maddeleri	Süspansiyon maddeleri, kaplama katkı maddeleri, bromlu bileşikler
Dönüşüm	>% 99

Tablo 4.8: EPS'nin teknik parametreleri

		Reaksiyon Adımı	Son Adım					
	Depolama	Reaktör	Santrifüj	Kurutma	Kalburdan geçirme	Kaplama	Depolama	Paketleme
Amaç	Hammadde depolama	Stiren polimerizasyonu	Bulamaç ayrılması	Boncuk kurutma	EPS boncuklarının boyut ayrımı	Boncukların kaplama yüzeyi	Toplu EPS depolama	EPS boncuklarının ambalajlanması
Giriş	Hammadde	Proses besleme çözeltisi	EPS + su + reaksiyona girmemiş türler	Nemli EPS boncukları	Kuru EPS boncuklar	Kuru ve ayrılmış EPS boncukları	EPS boncukları	EPS boncukları
Çıkış	Hammadde	EPS + su	Nemli EPS boncukları + su	Kuru EPS boncuklar	Kuru ve ayrılmış EPS boncukları	Kuru, ayrılmış ve kaplanmış EPS boncukları	EPS boncukları	Paketlenmiş EPS boncukları
Çalışma	Kesikli/sürekli	Kesikli	Sürekli	Sürekli	Sürekli	Kesikli/sürekli	Kesikli/sürekli	Kesikli/sürekli
Kapasite	Litreden tona	Reaktör başına 100 m ³ 'e kadar	1 ila 30 m ³ /s	İD	İD	İD	İD	İD
Diğer detaylar	UD	CSTR, kimyasal ilavesi mümkün	Suyu bulamaçtan ayırır	Flaş kurutucu, akışkan kurutucu	Birkaç elek katmanı	CSTR	UD	UD
Kilit Parametreler	Sıcaklık	Sıcaklık ve/veya basınç	Kapasite, hız	Sıcaklık, kapasite ve kalma süresi	Elek gözü büyüklüğü	Sıcaklık, karıştırma verimliliği	Seviye kontrolü	Ağırlık

Kısaltmalar								
SM	Stiren monomer							
EPS	Genleşebilir polistiren	İD	ilgili değil					
CSTR	Sürekli karıştırımlı reaktör	UD	uygulanabilir değil					

Tablo 4.9: EPS sürecinin özeti

4.3 Mevcut emisyon ve tüketim seviyeleri

[3, APME, 2002]

4.3.1 Genel amaçlı polistiren (GPPS)

Tablo 4.10'da gösterilen değerler belirli bir teknolojiye işaret etmemektedir. Avrupa'da GPPS üretimi için kullanılan çeşitli teknolojileri temsil edici niteliktedirler. Tesisler arasındaki farklılıklar, teknolojilerde, gerçek yaşam ölçeğindeki teçhizat ve endüstriyel operasyonda var olan farklılıklardan kaynaklanmaktadır.

Verilen değerler, ton ürünün üretimi için emisyon ve tüketim seviyelerini ifade etmektedir.

	Biri m	İlk %50 ortalama	Avrupa ortalaması	Azami değer
Hava emisyonları				
Toz	g	2	4	7
UOB, toplam	g	85	120	300
Suya emisyonlar				
KOİ ¹	g	30	40	100
BOİ ¹	g		20	40
Askıda katı maddeler ¹	g		10	20
Hidrokarbonlar toplam ¹	g	1,5	4	7
Atık su ²	t	0,8	1,1	6
Soğutma kulesi tahliye suyu	t		0,5	0,6
Katı atık				
Tehlikeli	kg	0,5	0,6	1,3
Tehlikesiz	kg	2	4	5
Girdiler				
Toplam enerji	GJ		1,08	1,80
Stiren	t		0,985	1,020
Etil benzen	t		-	0,102
Madeni yağ	t		0,02	0,06
Soğutma suyu (kapalı devre)	t		50	100
Proses suyu	t		0,596	0,600
Azot	t		0,022	0,050
Seyreltici	t		0,001	0,001
Katkı maddeleri	t		0,005	0,010
1) Sudaki emisyon değerleri artırmadan sonra ölçülür. Atık su arıtma tesisi, tesis içinde veya merkezi bir yerde olabilir. Bütün bu değerler ortalama emisyon değerlerini temsil ettiğinden, aralarında mutlaka bir ilişkinin olduğu sonucuna varılamaz. Her tesis, yerel izinlere ve sahaya özgü arıtma tesisi özelliklerine göre salınım yapmaktadır. Yerel düzenlemeler su arıtmayı gerektirebilir. 2) Soğutma kulesi tahliye suyu dahil değildir.				

Tablo 4.10: GPPS tesislerinin ton ürün başına emisyon ve tüketim verileri

Tablo 4.11, GPPS üretiminde emisyonların ve atıkların kaynağını göstermektedir.

	Hazırlık Adımı		Reaksiyon Adımı	Son Adım			
	Depolama	Saflaştırma (isteğe bağlı)	Reaktörler	Buharsızlaştırma	Peletleyici	Depolama	Paketleme
Gaz	UOB yüklü azot	UOB yüklü azot	UOB yüklü azot	Sızıntılar	Dumanlar	PS tozu	PS tozu
Sıvı	-	Stiren ve su deşarjı	Eser miktarlarda su	Eser miktarlarda su. Geri dönüşüm döngüsünün tahliyesi (stiren + istenmeyen türler)	Peletleyicinin su tahliyesi	-	-
Katı atık	Toz ve ambalaj (kimyasallara ait)	Tükenmiş emici (yenilenmiyorsa)	Örnekler		Süpürme ve PS kaynaklı hurda, toz	Süpürme ve PS kaynaklı toz	Ambalaj kayıpları

Tablo 4.11: GPPS sürecindeki emisyon kaynakları

4.3.2 Darbeye yüksek dirençli polistiren (HIPS)

Tablo 4.12'de gösterilen değerler belirli bir teknolojiye işaret etmemektedir. Avrupa'da HIPS üretimi için kullanılan çeşitli teknolojileri temsil edici niteliktedirler. Tesisler arasındaki farklılıklar, teknolojilerde, gerçek yaşam ölçeğindeki teçhizatta ve endüstriyel operasyonda var olan farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Verilen değerler, ton ürünün üretimi için emisyon ve tüketim seviyelerini ifade etmektedir.

	Birim	İlk %50 ortalama	Avrupa ortalaması	Azami değer
Hava emisyonları				
Toz	g	2	4	7
UOB, toplam	g	85	120	1000
Suya emisyonlar				
KOİ ¹	g	30	40	100
BOİ ¹	g		20	40
Askıda katı maddeler ¹	g		10	20
Hidrokarbonlar toplam ¹	g	1,5	4	7
Atık su ²	t	0,8	1,1	6
Soğutma kulesi tahliye suyu	t		0,6	0,6
Katı Atık				
Tehlikeli	kg	0,5	0,6	1,3
Tehlikesiz	kg	3	4	10
Girdiler				
Toplam enerji	GJ		1,48	1,80
Stiren	t		0,915	1,020
Etil benzen	t		-	0,102
Madeni yağ	t		0,02	0,06
Kauçuk	t		0,07	0,12
Soğutma suyu (kapalı devre)	t		50	100
Proses suyu	t		0,519	0,600
Azot	t		0,010	0,050
Seyreltici	t		0,001	0,001
Katkı maddeleri	t		0,005	0,006
1) Sudaki emisyon değerleri arıtmadan sonra ölçülür. Atık su arıtma tesisi, tesis içinde veya merkezi bir yerde olabilir. Bütün bu değerler ortalama emisyon değerlerini temsil ettiğinden, aralarında mutlaka bir ilişkinin olduğu sonucuna varılamaz. Her tesis, yerel izinlere ve sahaya özgü arıtma tesisi özelliklerine göre salınım yapmaktadır. Yerel düzenlemeler su arıtmayı gerektirebilir.				
2) Soğutma kulesi tahliye suyu dahil değildir.				

Tablo 4.12: HIPS tesislerinin ton ürün başına emisyon ve tüketim verileri

Tablo 4.13, HIPS üretiminde emisyonların ve atıkların kaynağını göstermektedir.

	Hazırlık Adımı			Reaksiyon Adımı	Son Adım			
	Depolama	Taşıyıcı	Çözülme Sistemi	Reaktörler	Buharsızlaştırma	Peletleyici	Depolama	Paketleme
Gaz	UOB yüklü azot	UOB yüklü azot	UOB yüklü azot	UOB yüklü azot	Sızıntılar	Dumanlar	PS tozu	PS tozu
Sıvı	-	-	-	Eser miktarlarda su	Eser miktarlarda su. Geri dönüşüm döngüsünün tahliyesi (stiren + istenmeyen türler)	Peletleyicinin su tahliyesi	-	-
Katı atık	Toz ve ambalaj (kimyasallara ait)	Paketleme PBu ve kimyasallar		Örnekler		Süpürme ve PS kaynaklı hurda, toz	Süpürme ve PS kaynaklı toz	Ambalaj kayıpları

Tablo 4.13: HIPS sürecindeki emisyon kaynakları

4.3.3 Genleşebilir polistiren (EPS)

Tablo 4.14'te gösterilen değerler belirli bir teknolojiye işaret etmemektedir. Avrupa'da EPS üretimi için kullanılan çeşitli teknolojileri temsil edici niteliktedirler. Tesisler arasındaki farklılıklar, teknolojilerde, gerçek yaşam ölçeğindeki teçhizatta ve endüstriyel operasyonda var olan farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Verilen değerler, ton ürünün üretimi için emisyon ve tüketim seviyelerini ifade etmektedir.

	Birim	İlk %50 ortalama	Avrupa ortalaması	Azami değer
Hava emisyonları				
Toz	g	30	30	125
Pentan	g	1000	2500	8000
UOB ¹	g	600	700	3500
Su Emisyonları				
COD ²	g			4600
Toplam katı madde ²	g			8000
Hidrokarbonlar toplam ²	g			40
Çözülmüş katılar	g		0,3	0,4
Atık su ²	t	5	6	9
Soğutma kulesi tahliye suyu	t		1,7	2,5
P ₂ O ₅ olarak fosfat ²	g			20
Katı Atık				
Tehlikeli	kg	3	3	12
Tehlikesiz	kg	6	8	17
Girdiler				
Toplam enerji	GJ		1,8	2,5
Stiren	t		0,939	0,960
Etil benzen	t		-	0,096
Pentan	t		0,065	0,070
Soğutma suyu (kapalı devre)	t		17	70
Proses suyu	t		2,1	6,0
Azot	t		0,01	0,3
Katkı maddeleri	t		0,03	0,03
1) Noktasal kaynaklardan UOB emisyonları; pentan dahil değildir 2) Sudaki emisyon değerleri arıtmadan sonra ölçülür. Atık su arıtma tesisi, tesis içinde veya merkezi bir yerde olabilir. Bütün bu değerler ortalama emisyon değerlerini temsil ettiğinden, aralarında mutlaka bir ilişkinin olduğu sonucuna varılamaz. Her tesis, yerel izinlere ve sahaya özgü arıtma tesisi özelliklerine göre salınım yapmaktadır. Yerel düzenlemeler su arıtmayı gerektirebilir.				

Tablo 4.14: EPS tesislerinin ton ürün başına emisyon ve tüketim verileri

Tablo 4.15, EPS üretiminde emisyonların ve atıkların kaynağını göstermektedir.

		Reaksiyon Adımı	Son Adım					
	Depolama	Reaktör	Santrifüj	Kurutma	Kalburdan geçirme	Kaplama	Depolama	Paketleme
Gaz	Stiren	Pentan	Pentan	Pentan, toz	Pentan, toz	Pentan, toz	Pentan, toz	Pentan, toz
Sıvı	-	-	Katkı maddeleri dahil atık su	-	-	-	-	-
Katı atık	Toz, ambalaj malzemesi	-	-	Toz	Toz	Toz	Toz	Toz ve süpürmeden kaynaklanan toz

Tablo 4.15: EPS sürecindeki emisyon kaynakları

5 POLİVİNİL KLORÜR

[11, EVCM, 2002, 15, Ullmann, 2001, 16, Stuttgart-University, 2000, 26, İtalya, 2004]

5.1 Genel bilgi

PVC, yani polivinil klorür, en yüksek hacme sahip üç polimerden biri olarak polietilen ve polipropilenin biraz gerisinden gelir. Endüstriyel sektörlerin büyük kısmında (örn. paketleme, otomotiv, inşaat, tarım, tıbbi bakım) kullanılmaktadır. Tipik özgün PVC özellikleri şunlardır:

- plastikleştirici içermediğinde birim maliyete göre mukavemet/sertlik
- hafiflik
- sızdırmazlık
- kimyasal ve biyolojik etkisizlik
- bakım kolaylığı
- dayanıklılık
- düşük doğal yanıcılık
- maliyet/performans oranı.

Genel olarak PVC üretiminde kullanılan üç farklı proses vardır:

- süspansiyon prosesi
- emülsiyon işlemi
- kitle (yığın) prosesi.

Süspansiyon ve emülsiyon proseslerinin bir arada bulunması, esas olarak PVC partiküllerinin çok farklı morfolojik özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Bir taraftan, belirli emülsiyon PVC (E-PVC) özellikleri bir dizi özel uygulama için gerekli olup bazı uygulamalarda avantaj sağlar. Öte yandan, süspansiyon prosesi, sınırlı sayıda sınıfın büyük hacimli üretimi için daha uygundur. Bu nedenle, teknik olarak süspansiyon PVC için uygun olmayan belirli pazarlara tedarik edilmek üzere önemli miktarda emülsiyon işlemi yoluyla PVC üretimi gereklidir.

Kitle (veya yığın) prosesi geçtiğimiz yıllarda önemini yitirmiştir ve bundan dolayı bu dokümanda ele alınmayacaktır.

1999'da Batı Avrupa'da toplam polivinil klorür üretim kapasitesi 6,1 milyon tondur. Bunun 800000 tonluk kısmı emülsiyon prosesi, kalanı ise süspansiyon veya kitle prosesine aittir; askıya alma prosesi ise açık ara farkla en yaygın olanıdır.

Bu Batı Avrupa rakamları, örneğin, yalnızca 300000 tonu emülsiyon PVC için olan 7,9 milyon tonluk toplam Kuzey Amerika polivinil klorür üretim kapasitesi rakamlarıyla karşılaştırılabilir. Daha düşük olan bu oranın nedenleri esasen tarihi niteliktedir, çünkü PVC için dünyada üretim kapasitesinin ilk oluşturulması Kuzey Amerika'dan ziyade neredeyse sadece emülsiyon işlemine dayalı olarak Avrupa'da gerçekleşmiştir.

PVC esas olarak bir homopolimer olarak üretilir. PVC kopolimerlerinde en büyük hacimler bu dokümanın kapsamında yer alan, yüksek darbe uygulamalarına yönelik aşılı kopolimerlere aittir. Diğer PVC kopolimerleri düşük hacimli özel ürünlerdir ve bu nedenle bu dokümanda ele alınmamışlardır.

Diğer ana PVC üretim alanları Asya (10.1 milyon ton, bunun 2.6'sı Japonya'da ve 2.5'i Çin anakarasında üretilmektedir), Doğu Avrupa (2.2 milyon), Güney Amerika (1.3), Orta Doğu (0.9) ve Afrika'dır (0.4). 1999 yılında toplam tahmini dünya kapasitesi 28,7 milyon tondur.

Batı Avrupa üretim verileri Tablo 5.1'de gösterilmektedir.

Yıl	2000	2001	2002
Üretim	5569 kt	5704 kt	5792 kt

Tablo 5.1: Batı Avrupa'da PVC üretimi

Batı Avrupa'da, ana E-PVC üretim tesisleri Fransa, Almanya, İtalya, Norveç, Portekiz, İspanya, İsveç ve Birleşik Krallık'ta yer almaktadır. Ayrıca Belçika, Finlandiya, Yunanistan ve Hollanda'da da süspansiyon polimeri (S-PVC) üretilmektedir.

Yeni AB Üye Devletlerinde S-PVC için ana üretim tesisleri Çek Cumhuriyeti, Polonya, Macaristan ve Slovakya'da yer almaktadır [27, TWGComments, 2004].

Tablo 5.2, 1999 yılı üretim kapasiteleri de dahil olmak üzere PVC için Avrupa üretim alanlarını göstermektedir. Gösterilen tüm değerler kt/yıl cinsindendir.

Ülke	Saha	S-PVC	E-PVC	Kitle PVC	Kopolimer
Belçika	Antwerp	120			
	Jemeppe	300			
Finlandiya	Porvoo	95			
Fransa	St Auban	40	55		30
	Balan	180			
	Brignoud	90	30		
	St-Fons			200	
	Mazingarbe	220			
	Berre	220			
	Tavaux	230	60		
Almanya	Ludwigshafen	170	15		
	Schkopau	90	45		
	Wilhelmshaven	330			
	Rheinberg	140	40		
	Marl	140	110	50	
	Burghausen	96	59		25
	Gendorf	10	88		25
	Hürth	114			
	Merkenich	110	43		
İtalya	Porto Marghera	180			
	Porto Torres		55		
	Ravenna	205			
Hollanda	Beek	215			
	Pernis	300			
Norveç	Porsgrunn	85	20		
Portekiz	Estarreja	135	10		
İspanya	Vilaseca + Monzon	199*	199*		
	Hernani	35*	35*		
	Martorell	240*	240*		
İsveç	Stenungsund	120	50		
Birl. K.	Barry	125			
	Hillhouse		40		
	Runcorn	105			
	Aycliffe	175			

Ülke	Saha	S-PVC	E-PVC	Kitle PVC	Kopolimer
Çek Cum.	Neratovice	130			
Macaristan	Kazincbarcika	330			
Polonya	Wloclavek	300			
	Oswiecim		37		
Slovakya	Novaky	30	55		
Toplam		5604	1286	250	80
Not: Antwerp'te PVC üretimi 2001 yılında durduruldu * toplam üretim, E-PVC + S-PVC					

Tablo 5.2: 1999 yılı için Avrupa üretim tesisleri ve kiloton cinsinden kapasiteleri

Süspansiyon polimerlerinin ezici çoğunluğu, polimerin eritildiği ve daha sonra örneğin ekstrüzyon veya enjeksiyon kalıplama ile borular, yağmur suyu ürünleri, pencere çerçeveleri ve kablo kaplamaları gibi ürünler üretmek üzere şekillendirildiği eriyik işleme uygulamalarında kullanılır. Genel amaçlı emülsiyon polimerleri, aynı eriyik proseslerinde, özellikle yüksek yüzey parlaklığı ve pürüzsüzlüğünün gerekli olduğu, örneğin pencere storları ve merdiven korkulukları gibi rijit profillerde kullanılır. Buna karşılık macun polimerleri kullanılmadan önce, plastisol olarak bilinen yayılabilir, püskürtülebilir bir karışım üretmek üzere di-etilheksilftalat gibi bir plastikleştirici içinde dağıtılır. Bu plastisol, ısıyla kurlenmeden önce soğuk olarak yayılır veya püskürtülür. Tipik uygulamalar yastık döşeme, duvar kaplamaları ve araba gövde altı dolgu macunlarıdır. Kurşun hücreli piller için pil ayırıcılara sinterlemek üzere çok küçük hacimli özel emülsiyon polimerleri kullanılır.

5.2 Polivinil klorür üretiminde uygulanan prosesler ve teknikler

5.2.1 Hammaddeler

5.2.1.1 Vinil klorür monomeri (VCM)

PVC, etilen diklorürün (EDC) termal parçalanmasıyla üretilen vinil klorür monomerinin (VCM) polimerizasyonu ile üretilir. EDC üretiminde kullanılan klor, elektroliz yoluyla sodyum tuzundan (NaCl) türetilir, bu da PVC ağırlığının %43'ünün ham petrolden kaynaklandığı anlamına gelir.

Vinil klorürde eser miktarda safsızlıklar meydana gelir. Bunların 1.3 bütadien ve monovinil asetilen gibi birçok çeşidi çok düşük seviyelerde bile (kg başına mg) polimerizasyon kinetiği üzerinde olumsuz etkilere sahip olabildiğinden sıkı bir şekilde kontrol edilmelidir. EDC gibi vinil klorürden önemli ölçüde daha yüksek bir kaynama noktasına sahip olup, reaktif olmayan ve VCM'de kalan sıvı, VCM giderimi için alınan tedbirlerden etkilenmediklerinden dolayı atık suda bulunacaktır.

5.2.1.2 Proses sıvıları ile temas halinde olan tesisler

- azot: yıkama ve etkisizleştirme için kullanılır
- buhar: su ve lateks/süspansiyon sıyırma için, reaksiyon ön ısıtması ve temizleme teçhizatı için
- kurutma için kullanılan hava
- su.

5.2.1.3 Proses kimyasalları

- polimerizasyon sırasında VCM'yi dağıtmak, süspansiyonu veya lateksi seyreltmek ve gerektiğinde teçhizatı yıkamak için kullanılan proses suyu
- proses suyunda PVC ve monomerin dağılımını hazırlamak ve stabilize etmek için kullanılan yüzey aktif maddeler, emülsiyonlaştırıcılar ve koruyucu kolloidler, tipik olarak süspansiyonda yaklaşık 1 kg/t ve emülsiyonda yaklaşık 10 kg/tondur [27, TWGComments, 2004].
- organik peroksitler veya peresterler gibi polimerizasyon başlatıcılar, tipik olarak 1 kg/ton VCM'nin altındadır
- tipik olarak 1 kg/ton VCM'nin altında olan engelli fenoller gibi reaksiyon durdurucu kimyasallar
- reaktör duvarlarında polimer oluşumunu en aza indirmek için kullanılan kirlenme önleyici maddeler
- son ürünün özelliklerini değiştirmek için kullanılan kimyasallar, örneğin darbe performansını iyileştirmeye yönelik kopolimerler.

5.2.2 VCM besleme, depolama ve boşaltma

Müstakil PVC tesislerine tedarik sağlamak üzere, VCM gazı kısa mesafelerde özel borularla taşınabilir. Daha uzun mesafelerde gemiler, demiryolu veya karayolu kamyonları kullanılır. Çoğu PVC tesisi, VCM için depolama ve boşaltma tesislerine sahiptir. VCM deposu basınç altında ya da yaklaşık olarak atmosfer basıncında soğutulabilir. Boşaltma tesisleri için, genellikle depolama ve nakliye arasında, emisyonların azaltılmasına izin veren gerilim koruma düzenlemeleri sağlanır.

5.2.3 Polimerizasyon

5.2.3.1 Yaygın özellikler

Hem emülsiyon hem de süspansiyon proseslerinde VCM gazı sulu bir ortamda polimerize edilir.

Herhangi bir polimerizasyonun başlangıcında, reaktör su ve diğer bazı katkı maddeleri ile doldurulur. Gaz fazı atmosferik hava içeriyorsa, bunun havaya verilmesi gerekir. Kapalı kapak gibi belirli teknolojiler kullanılarak havalandırma ihtiyacı azaltılabilir [27, TWGComments, 2004]. Kalıntı oksijen seviyelerini düşük tutmak üzere genellikle bir vakum pompası kullanılır. Gaz üst boşluğu ayrıca bir atıl gazla (azot) temizlenebilir. Daha sonra monomer reaktöre eklenir.

Polimerizasyon reaksiyonları ekzotermiktir, bu nedenle reaktörler soğutma teçhizatı ile donatılmalıdır. Reaktördeki basınç genellikle 0,4 – 1,2 MPa aralığında ve reaksiyon sıcaklığı 35 – 70 °C aralığındadır. Reaksiyon sonunda VCM'nin % 85 – 95'i PVC'e dönüştürülür.

Dönüştürülmemiş VCM, sıyırma işlemlerinden önce bir gaz tutucuya veya doğrudan bir VCM geri kazanım ünitesine gönderilir. Amaç, basıncı azaltarak atmosfere basıncına yakın tutmaktır. PVC su karışımında bulunan yüzey aktif maddeler veya emülsiyonlaştırıcılar nedeniyle, reaktör içerikleri bu havalandırma işlemi sırasında, özellikle emülsiyon işleminde köpürmeye eğilimlidir. Dönüştürülmemiş monomerin bu şekilde uzaklaştırılması, polimerizasyon kabının kendisinde ya da bir blöf tankında gerçekleştirilebilir. Bazı kap türleri, meydana gelen herhangi bir taşınmayı yakalamak üzere donatılacaktır.

5.2.3.2 Süspansiyon PVC prosesi

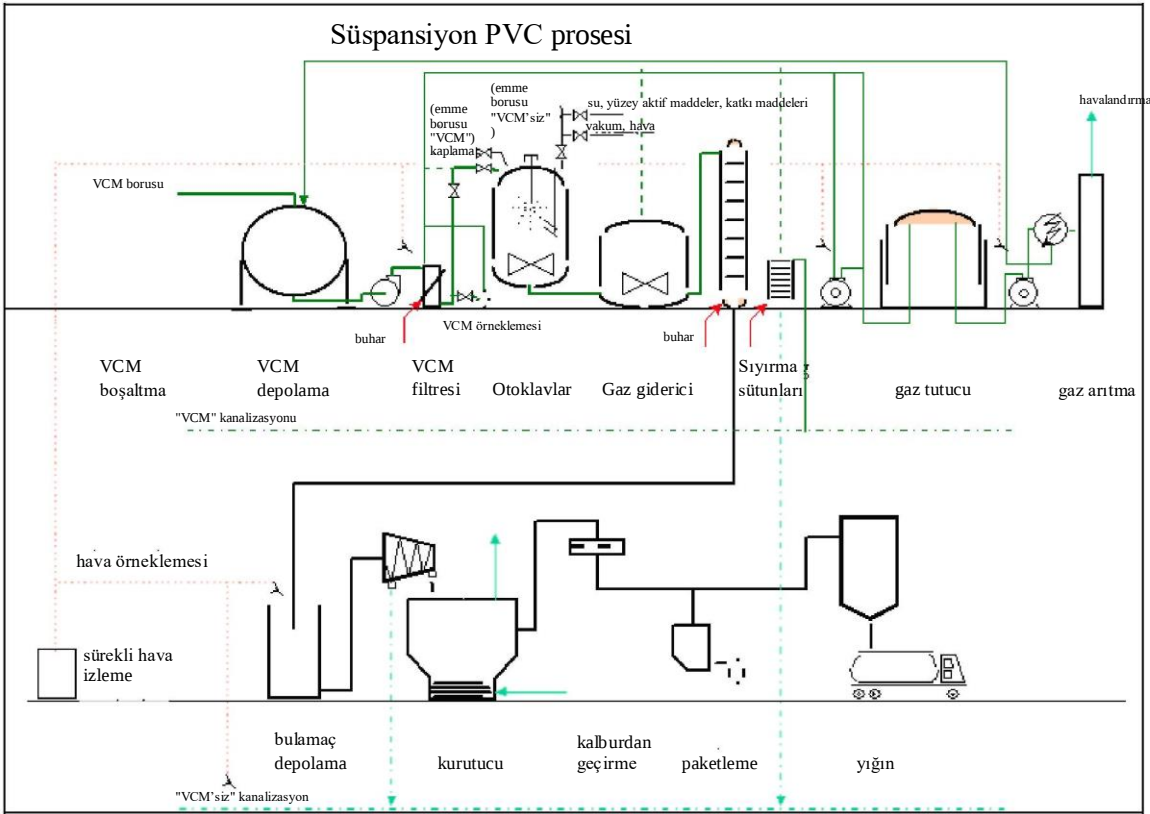
Süspansiyon PVC (S-PVC) prosesinde, ortalama partikül boyutu 50 ila 200 µm arasında olan bir PVC partikül süspansiyonu üretilir. Partikül boyutunun yanı sıra, S-PVC kaliteleri arasındaki temel farklar, polimer zincirlerinin ortalama uzunluğundan ve partiküllerin gözenekliliğinden kaynaklanır. Süspansiyon PVC, her zaman karıştırmalı bir kapta kesikli olarak üretilir.

Monomer, mekanik karıştırma ve yüzey aktif maddelerin kombinasyonu ile demineralize su içinde dağıtılır. Kısmen hidrolize polivinil asetatlar, en yaygın kullanılan süspansiyon maddesi türüdür. Polimerizasyon; peresterler, perkarbonatlar veya peroksitler gibi VCM'de çözünür başlatıcıların etkisi altında VCM damlacıkları içinde gerçekleşir. Bir katı PVC birincil parçacıkları fazı meydana gelir. Bu birincil partiküllerinin karmaşık agregasyonu, polimerizasyon prosesinin sonunda mevcut olan PVC partiküllerine yol açar, bu da optik mikroskop altında gözlemlenen S-PVC'nin karakteristik "karnabahar" görünümünü verir.

Polimerizasyon sırasında, reaktör duvarında da bir miktar polimer oluşma eğilimindedir. Teknolojik gelişmelerle artık bu oluşum azalmıştır, böylece artık görsel inceleme ve gerekirse mekanik temizlik için her partiden sonra reaktörü açmaya gerek kalmamaktadır. 'Kapalı reaktör' olarak adlandırılan bu teknolojiye, reaktör açma sıklığı, sınıfa bağlı olarak 100 partide birin altına düşürülebilir.

Eski 'açık reaktör' teknolojisi söz konusu olduğunda reaktörler her partiden sonra muayene, gerekirse temizlik ve ayrıca katkı maddelerinin yüklenmesi için açılmaktadır.

Bir süspansiyon PVC prosesinin akış şeması Şekil 5.1'de gösterilmektedir.



Şekil 5.1: Bir S-PVC prosesinin akış şeması

5.2.3.3 Emülsiyon PVC prosesi

Emülsiyon proseslerinde, (ağırlıkça) ortalama PVC partikül boyutunun 0.1 ile 3 mikrometre arasında olduğu sulu lateks üretilir. Macun veya plastisol polimer uygulamaları için, polimerizasyon işlemi sırasında tam olarak elde edilen lateks partikül boyutu dağılımı, polimer plastikleştirici içinde yeniden dağıldığında plastisolün reolojisini büyük ölçüde belirleyici olacaktır. Çok dar dağılımlar, psödoplastik plastisolere yol açacaktır (viskozite, kesme hızı ile azalır); diğer dağılım genişlikleri ise genişletenden (viskozite, kesme ile artar) Newton'a (viskozite, kesmeden etkilenmez) kadar değişen reoloji profilleri verebilir.

E-PVC üretiminde esas olarak üç polimerizasyon prosesi kullanılır; kesikli emülsiyon, sürekli emülsiyon ve mikro süspansiyon. Tüm bu prosesler, bir lateks partikül boyutu dağılımları dizisi ve dolayısıyla plastisol reolojileri üretmek için kullanılır. Farklı macun uygulamaları farklı reoloji profilleri gerektirir. Mikrosüspansiyon prosesi, kasıtlı olarak, önemli miktarda daha kaba partikül içeriğine sahip lateksler üretir.

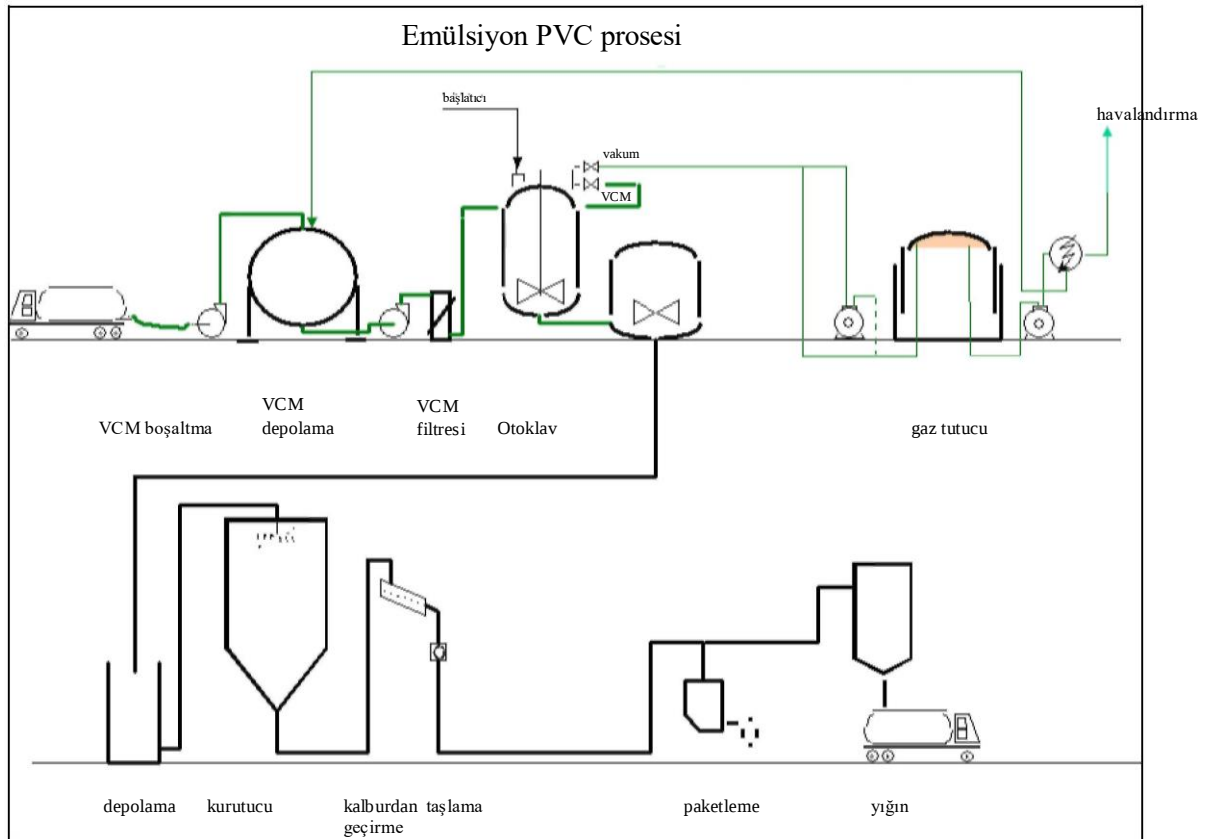
Kesikli emülsiyon prosesinde, VCM genellikle sodyum alkil, aril sülfonat veya alkil sülfat olan bir emülsiyonlaştırıcı kullanılarak dağıtılır. Polimerizasyon, alkali metal persülfat gibi suda çözünür bir başlatıcı kullanılarak VCM su ara yüzeyinde gerçekleştirilir. Bakır ve bir indirgeyici madde içeren inyük sistemi sıklıkla kullanılır. Bu tür bir işlem, küçük boyutlu (yaklaşık 0,2 μm) dar genişlikte ünimodal lateks üretir. Bu lateks türü, sert ve serbest akışlı bir toz üretmek üzere cam geçiş sıcaklığına yakın sıcaklıkta kurutulduğunda, genel amaçlı kullanım ve pil ayıncı polimerler için son derece elverişlidir. Bununla birlikte macun polimerleri üretmek için daha düşük sıcaklıklarda kurutulduğunda, elde edilen plastisollerin viskozitesi yüksek olup açıkça yapay plastik niteliğindedir; özellikle araba gövdelerinin spreyl kaplaması ve kumaş kaplama için uygun olmakla birlikte plastisol uygulamalarının çoğu için bu geçerli değildir. Bunlar Newton'a uygun veya sadece hafif yapay plastik reolojiye sahip düşük viskoziteli plastisoller gerektirir. Kesikli emülsiyon polimerizasyonunda bu yapay plastik reolojiye sahip polimerler, önceki bir partide üretilen tohum lateksinin işlemin başlangıcında reaktöre yüklenmesiyle üretilir. İkinci bir polimerizasyon prosesi sırasında, bu tohum lateksinin büyümesine ve yeni partiküllerin oluşmasına izin verilir, bu da bimodal partikül boyutu dağılımına yol açar. Reoloji, iki ailenin nispi miktarı ve boyutları ayarlanarak kontrol edilebilir.

Emülsiyon polimerizasyonunun bir çeşidinde proses, taze VCM, emülsiyonlaştırıcılar ve bir başlatıcının reaktöre beslenmesi ve PVC lateksinin sürekli olarak geri çekilmesiyle sürekli olarak çalıştırılabilir. Bu tür işlemler, kesikli işlemde daha fazla miktarda emülsiyonlaştırıcı gerektirme eğilimindedir. Geniş bir partikül boyutu dağılımına sahip ve dolayısıyla geniş bir uygulama yelpazesi için uygun olan düşük plastisol viskozitelerine sahip lateksler üretirler. Ancak nispeten yüksek emülsiyonlaştırıcı seviyeleri, onları su emme veya son kaplamanın şeffaflığının önemli olduğu uygulamalardan alıkoyacaktır.

Geniş bir partikül boyutu dağılımına sahip lateks üretmek için alternatif bir yaklaşım, mikrosüspansiyon polimerizasyonudur. Bu işlemde, VCM'de yüksek oranda çözünür olan, ancak suda çözünmeyen laurol peroksit gibi bir başlatıcı kullanılır. Böylece polimerizasyon, dağılmış VCM damlacıkları içinde gerçekleşir. Başlatıcının suda çözünmezliği ayrıca VCM damlacığının stabilizasyonuna yardımcı olur. Kesikli emülsiyon ve sürekli emülsiyon proseslerine kıyasla daha düşük seviyelerde emülsiyonlaştırıcı kullanmak mümkün olabilir. Nispeten düşük emülsiyonlaştırıcı seviyeleri, örneğin su emme veya şeffaflığın önemli olduğu gıda ile temas eden uygulamaların yanı sıra işlemin çevresel etkisi açısından avantajlı olabilir. Bu tür lateksler, çok düşük plastisol viskoziteleri veren, ancak doğası gereği genişleten niteliği gösterme eğiliminde olan polimerler üretir. Prosesi birincile ek olarak ikincil bir parçacık boyutu dağılımına sahip olacak şekilde değiştirerek bu durumun üstesinden gelinebilir.

Mikrosüspansiyon prosesi, açıkça yapay plastik plastisoller veren polimer üretimi için uygun değildir.

Bir emülsiyon PVC prosesinin akış şeması Şekil 5.2'de gösterilmektedir.



Şekil 5.2: Bir E-PVC prosesinin akış şeması

Tablo 5.3, farklı emülsiyon PVC işlemlerinin tipik özelliklerini göstermektedir.

Proses	Avantajlar:	Dezavantajlar
Kesikli emülsiyon	Yüksek yapay plastiklik veren polimerler üretebilme. Çeşitli reolojiler verebilme yeteneği. Basitlik ve esneklik.	Çok düşük su emme ve şeffaflığa sahip kaplama uygulaması için aşırı yüksek kalıntı emülsiyonlaştırıcı seviyeleri.
Sürekli emülsiyon	Düşük plastisol viskoziteleri veren polimerler üretebilme. Ürün istikrarı. Yüksek verimlilik.	Zayıf su emme ve şeffaflığa sahip kaplamalar (yüksek kalıntı emülsiyonlaştırıcı). Yapay plastik polimerler üretemez. Bükülmezlik. Emülsiyonlaştırıcı maliyetleri.
Mikrosüspansiyon	Çok düşük plastisol viskoziteleri veren polimerler üretebilme. Polimerler, çok düşük su emilimine, şeffaflığa ve mükemmel organoleptik özelliklere (düşük emülsiyonlaştırıcı seviyeleri) sahip kaplamalar verebilir. Ürün istikrarı. Nispeten düşük emülsiyonlaştırıcı tüketimi, prosesin çevresel etkisi açısından da bir avantaj olabilir.	Yapay plastik polimerler üretememe. Artan karmaşıklık.

Tablo 5.3: E-PVC proseslerinin tipik özellikleri

5.2.4 Sıyırma

Kalıntı VCM, polimer süspansiyonu veya lateksi sıyrılarak çıkarılır. Bu bölüm, sıyrılmamış süspansiyon/lateks depolama tank(lar)ını içerir. Sıyırma işlemi genellikle buhar, azot, vakum (tek başına veya kombinasyon halinde) ve sıcaklığın etkilerini kullanır. Proses farklı şekillerde gerçekleştirilebilir:

- kesikli olarak - ya reaktörün içinde ya da ayrı bir kapta
- sürekli - reaktörün dışında.

Lateksin sıyırılması, lateksin stabil kalacağı ve ne pıhtılaşacağı ne de topaklaşacağı şekilde gerçekleştirilmelidir. Lateks sıcaklığa, çalkalamaya ve zamana duyarlıdır.

Sıyırma işleminden sonra PVC süspansiyonun VCM içeriği normalde çok düşüktür. Lateks durumunda, sıyırma daha zordur ve kalıntı VCM içeriği çeşitli parametrelere bağlıdır, örneğin; emülsiyonlaştırıcı içeriği ve tipi, lateks partikül boyutu, lateks stabilitesi, reçete ve reçine ucu özelliklerinin gereksinimleri. Sıyırma için buhar kullanıldığında, geri kazanılan VCM'yi içeren başüstü buhar yoğunlaştırılır. Elde edilen kondensat, içerilen VCM'yi geri kazanmak ve böylece bu atık sudan VCM emisyonlarını önlemek üzere sıyırma sistemine geri döndürülebilir veya atık su artımının su sıyrıcısına veya prosesin diğer bölümlerine aktarılabilir. Her durumda, sıyrılmış VCM'yi içeren yoğunlaştırılmamış başüstü gaz bir geri kazanım ünitesinde toplanır.

Soyulmuş süspansiyon veya lateks genellikle kurutma bölümüne sürekli besleme sağlayan tampon kaplarda depolanır. Bu aşamada lateksin kalburdan geçirilmesi, tohumların depolanması gibi lateks yönetimi işlemleri yapılabilmektedir. Bu bölüm, kaba parçacıkları gidermeye yönelik kalburlar, filtre pompaları vb. içerir. Tanklar sürekli olarak çalkalanmazsa veya pompa aracılığıyla sirküle edilmezse birçok lateks çökelecektir. PVC lateksler sıyrıldıktan sonra sıyırılma öncesine göre çok daha stabil olsalar da, topaklanmanın meydana gelmesini önlemek için özen gösterilmelidir.

Kurutmadan önce süspansiyon veya lateksler deriştirilebilir. Süspansiyon için bu genellikle bir santrifüjde susuzlaştırma yoluyla gerçekleştirilir. Lateks için bu, reaktörlerden ayrılırkenki stabilitesine ve derişimine bağlı olacaktır. Derişim, bir membran veya buharlaştırıcı kullanılarak elde edilebilir. Membran kullanılırken, hem lateks stabilitesini hem de reçine özelliklerini

korumak için fazladan emülsiyonlaştırıcı eklemek gerekli olabilir, bu da tesis atık suyunun KOİ potansiyelini artırır. Santrifüj veya membrandan gelen atık suyun VCM derişimi 1 mg/l'nin altındaysa, atık su VCM sıyırıcısına beslenmesi gerekmez.

5.2.5 Kurutma

Kurutma, çeşitli tasarımlardaki kurutucularda sıcaklık ve hava akışının bir kombinasyonu ile sağlanır. Süspansiyon PVC'nin ilk kurutulması, yaş kek veren santrifüjlemeyle susuzlaştırma yoluyla gerçekleştirilir. Süspansiyon PVC için son kurutma, akışkan yataklı kurutucu, siklon kurutucu ve flaş kurutucu gibi çeşitli yöntemlerle elde edilir [27, TWGComments, 2004]. Emülsiyon PVC söz konusu olduğunda, lateksin küçük partikül boyutları ve çoğu partikülün su fazından ayrılmasının imkansızlığı, latekslerin pıhtılaştırıldığı ve santrifüjlendiği birkaç özel işlem dışında, suyun buharlaştırılmasını gerekli kılar. Bu nedenle lateks genellikle bir püskürtmeli kurutucuda kurutulur. Püskürtmeli kurutma sırasında su buharlaştırılır ve uzaklaştırılır.

Püskürtmeli kurutma, lateks parçacıklarının, ortalama parçacık boyutu yaklaşık 30 mikrometre olan ikincil parçacıklar halinde toplaşmasına neden olur. Bunlar daha sonra orijinal lateks partikül boyutu dağılımının bir kısmını veya tamamını geri kazanmak için mekanik bir öğütme işlemi kullanılarak parçalanabilir.

Kurutma koşullarının partikül morfolojisi üzerinde derin bir etkisi vardır ve aynı reaktör ürününden macun veya genel emülsiyon polimerleri üretmek için kullanılabilir. Püskürtmeli kurutucuda, boyutu yaklaşık 0,5 µm olan lateks parçacıkları, ortalama çapı yaklaşık 30 µm olan ikincil parçacıklar oluşturmak üzere birbirine yapışır.

5.2.6 Eleme ve öğütme

Kuruduktan sonra, süspansiyon PVC dönüşüm sırasında sorunlara neden olabilecek kaba parçacıkları gidermek üzere genellikle kalburdan geçirilir. Emülsiyon PVC, son uygulama için gerekirse sınıflandırılır ve taşlanır. 'Macun uygulamalarına' yönelik polimerler normalde taşlanırken, 'genel emülsiyon' uygulamalarına yönelik olanlar için bu söz konusu değildir. Kurutucuda oluşan ikincil parçacıkların kırılması, plastisolde daha kolay parçalanmalarını ve orijinal lateks parçacık boyutu dağılımlarına geri dönmelerini sağlar.

Taşlama/toz değirmenleri, çekiç tipinde olabilir veya pimler veya çubuklarla donatılmış bir sınıflandırıcı ve döner rotordan oluşabilir. Sınıflandırıcı, değirmenin kendisinin ayrı veya ayrılmaz bir parçası olabilir.

Süspansiyon veya emülsiyon PVC'den elde edilen son ürün, paketleme veya yığın taşıma için ambalajlanır veya depolama silolarına aktarılır.

5.2.7 VCM geri kazanım

Reaksiyondan sonra otoklavlardan havalandırma yoluyla atılan, süspansiyon veya lateks sıyırma sırasında salınan, sıyırılmamış süspansiyon veya lateks stok tanklarından havalandırma yoluyla atılan ve atık su sıyırıcıdan salınan VCM içeren akışlar, bir VCM geri kazanım sisteminin yoğunlaşma bölümüne aktarılır. Geri kazanım tesisine ulaşan su, öncelikle uzaklaştırılmalıdır. Poliperoksit oluşumunu sınırlamak için akışların oksijensiz tutulması da önemlidir. Poliperoksit oluşumunu önlemek üzere geri kazanılan VCM'nin pH ve sıcaklık değeri de kontrol edilir. Geri kazanım sistemindeki yoğunlaştırıcılar, normal tesis soğutma suyu ve soğutmanın çok aşamalı bir kombinasyonu ile soğutulabilir. VCM geri kazanımının verimliliğinde, düşük sıcaklık ve artan basıncın doğru kombinasyonu belirleyicidir. Kesikli polimerizasyon proseslerinde, VCM geri kazanım tesisine giden gaz akışının dalgalanması beklenir. Bu akışları tamponlamak için genellikle bir gaz tutucu kullanılır.

Emisyonları sınırlamak için, geri kazanım tesisinden çıkan menfezler VCM kimyasal absorpsiyon

veya adsorpsiyon ünitesinden, moleküler elekten, yakma fırınından veya katalitik arıtma ünitesinden geçer. Bir yakma fırınının kullanılması durumunda, fırın yakma işleminde oluşan dioksinlerin yok edilmesini ve yeniden oluşmamasını sağlayacak şekilde tasarlanmalı ve çalıştırılmalıdır.

Geri kazanıldıktan sonra VCM, basınç veya soğutma altında bir tutma tankında tutulur. Poliperoksit oluşumunu önlemek için bazen engelli fenol gibi bir kimyasal inhibitör eklenir. Oluşan herhangi bir poliperoksit, normalde PVC oluşturmak üzere yavaş ve güvenli bir şekilde reaksiyona gireceği VCM'de çözünmüş halde tutulur. Ancak, poliperoksit içeren sıvı VCM buharlaştırılırsa poliperoksitler çökebilir. Bu tür çökelmiş poliperoksitler, ekzotermik olarak ayrılarak patlama riskini getirebilir.

Geri kazanılan VCM, ya ortaya çıktığı tesise ya da polimerizasyon prosesinde işlenmemiş VCM ile birlikte kullanılmak üzere bir komşu tesise gönderilir. E-PVC ve S-PVC polimerizasyon prosesleri için tesislerin yan yana yerleştirildiği durumlarda, VCM'nin kalitesine daha az duyarlı olduğundan geri kazanılan monomerin yalnızca S-PVC tesisinde kullanılması yaygındır.

5.2.8 Su arıtma

E-PVC ve S-PVC polimerizasyonuna yönelik üretim tesislerinin yan yana olduğu yerlerde, aynı su arıtma tesislerini paylaşmaları yaygındır.

Örnek olarak VCM içeren reaktörlerin, aktarım hatlarının ve süspansiyon veya lateks stok tanklarının temizliği için kullanılan su gibi VCM ile bulaşık herhangi bir su, VCM giderimi için bir su sıyırıcıdan geçirilmelidir. Bu, sürekli işlem olarak bir dolgulu veya tepsilerle donatılmış kolondan meydana gelebildiği gibi bir kesikli işlem de olabilir. VCM giderme işlemi, kalış süresi ve sıcaklığın doğru kombinasyonu ile optimize edilir. Çıkarılan VCM, geri kazanım tesisine, atık su ise bir su arıtma tesisine gönderilir.

Katı PVC içeren atık su, aşırı katıların giderilmesi için bir su arıtma tesisine gönderilir. Bu tür tesisler genellikle iki aşamalı proses kullanır. İlkinde, sudaki PVC, tescilli pıhtılaştırıcı maddelerin kullanımıyla topaklanır. Berrak su boşaltıma gider ya da yeniden kullanılmak üzere tesise gönderilir; pıhtılaşmış katı maddeler ise ikinci bölmede koyulaştırma ve çökeltme ya da çözünmüş hava yüzdürme yoluyla uzaklaştırılır. İkinci bölmeden çıkan temiz su, ek arıtma için sıklıkla birinci bölmeye geri gönderilir. Bu tür işlemler aynı zamanda atık suyun genel organik içeriğini (KOİ) azaltma etkisine de sahiptir. İnce parçacıkların tortulaşması daha zor olabilir.

Bazı tesisler, ürünü geri kazanmak ve suyu geri dönüştürmek için membran filtreleme de kullanır. Atık sudan ayrılan PVC, kimi zaman nispeten düşük kaliteli ürün olarak çoğunlukla satılmaktadır [27, TWGComments, 2004].

5.3 Mevcut emisyon ve tüketim seviyeleri

[11, ECVN, 2002]

Bu bölümde toplam havaya VCM emisyonlarına dahil edilen kaçak emisyonlar, ECVN'den alınan referans yöntemlere göre hesaplanır:

- proses teçhizatı sızıntılarından kaynaklanan kaçak emisyonların tanımlanması, ölçülmesi ve kontrolü [9, ECVN, 2004]
- gaz tutuculardan kaynaklanan atmosferik emisyonların değerlendirilmesi (revizyon 2) [10, ECVN, 2001].

5.3.1 Endüstri standartları

[9, ECVN, 2000, 10, ECVN, 2001]

Avrupa Vinil Üreticileri Konseyi (ECVN) iki endüstri tüzüğü yayınlamıştır:

- 1994 yılında yayınlanan VCM ve PVC (süspansiyon prosesi) Üretimi için Endüstri Tüzüğü
- 1998 yılında yayınlanan Emülsiyon PVC Üretimi için Endüstri Tüzüğü

Oslo ve Paris Komisyonu (OSPAR) bir 'E-PVC (2000/3) için emisyon ve deşarj sınır değerlerine ilişkin tavsiye' ve 'S-PVC için emisyon ve deşarj sınır değerleri için Kararı (98/5)' yayınlamıştır. Bu komisyon ayrıca bir 'E-PVC (99/1) üretimi için MET Tavsiyesi' yayınlamıştır.

Bahsi geçen tüzüklere uyarınca, aşağıdaki standartlar yayınlanmıştır:

Kriterler (azami değer)	Süspansiyon PVC	Sadece emülsiyon PVC	Arıtmayı paylaşan S-PVC ile emülsiyon PVC
Toplam havaya VCM emisyonu	80 g/ton PVC (OSPAR) 100 g/ton PVC; kaçaklar dahil (ECVN)	1000 g/ton PVC; kaçaklar dahil (ECVN) Mevcut tesisler için 900 g/ton PVC (OSPAR) Yeni tesisler için 500 g/ton PVC (OSPAR)	
Atık sularda VCM emisyonu	1 g/m ³ ve 5 gr/ton PVC (OSPAR) 1 g/m ³ (ECVN)	1 g/m ³ ve 10 g/ton PVC (OSPAR)	1 g/m ³ veya 5 g/ton E+S-PVC (OSPAR)
Standart son üründe VCM derişimi	Genel amaçlı için 5 g/ton PVC ve Gıda ve tıbbi amaçlı için 1 g/ton PVC (ECVN)	1 g/ton PVC (ECVN)	
Kimyasal oksijen ihtiyacı	Müstakil tesisler için: litre başına 125 mg KOİ Kombine tesisler için: litre başına 250 mg KOİ (OSPAR)	litre su başına 250 mg KOİ (OSPAR)	
Askıda katı maddeler	Litre başına 30 mg askıda katı madde (OSPAR)	Litre su başına 30 mg askıda katı madde (OSPAR)	
Not: OSPAR suya VCM emisyonları değerleri, ikincil arıtma öncesi sıyrıcı çıkışına işaret eder			

Tablo 5.4: OSPAR ve ECVN'ye göre VCM emisyonları

5.3.2 Emisyonlar

5.3.2.1 Süspansiyon PVC

g/ton cinsinden emisyonlar	Tesislerin ilk %25'i	Medyan değer	Üretim ağırlıklı ortalama
Difüz emisyonlar dahil toplam VCM emisyonları	18	43	45
PVC tozu		40	82
Suya VCM**		3,5	2,3
KOI***		480	770
Tehlikeli atık*		55	120
* Tehlikeli atık, %0,1'den fazla VCM içeren katı atık anlamına gelir. Veriler tesisten çıkan tehlikeli atıklar için geçerlidir ** AAT öncesi sıyırmadan sonra *** Nihai AAT'den sonra			

Tablo 5.5: ECVM tarafından sunulan g/ton cinsinden S-PVC emisyon verileri

Almanya, Alman fabrikaları için S-PVC işleminden kaynaklanan atık suyun 1 - 4 m³/t, soğutma suyunun 100 - 200 m³/t aralığında olduğunu ve ön arıtma sonrası KOİ'nin 150 - 750 g/t PVC olduğunu bildirdi. Bununla birlikte, ön arıtma daha az etkili olduğunda bu rakamlar daha yüksek olabilir.

Almanya ayrıca havaya aşağıdaki emisyon verilerini de bildirmektedir (bkz. Tablo 5.6):

	Toplam VCM (g/t)	Toz (g/t)
Referans tesis 1	6	0,01
Referans tesis 2	4	15

Tablo 5.6: Alman S-PVC referans tesislerinden kaynaklanan toz ve VCM emisyonları

5.3.2.2 Emülsiyon PVC

g/ton cinsinden emisyonlar	Tesislerin ilk %25'i	Medyan değer	Üretim ağırlıklı ortalama
Difüz emisyonlar dahil toplam VCM emisyonları	245	813	1178
PVC tozu		200	250
Suya VCM**		10	80
KOI***		340	1000
Tehlikeli atık*		74	1200
* Tehlikeli atık, %0,1'den fazla VCM içeren katı atık anlamına gelir. Veriler tesisten çıkan tehlikeli atıklar için geçerlidir ** AAT öncesi sıyırmadan sonra *** Nihai AAT'den sonra			

Tablo 5.7: ECVM tarafından sunulan g/ton cinsinden E-PVC emisyon verileri

Süspansiyon ve emülsiyon PVC tesisleri arasındaki havaya VCM emisyonları farkı, iki süreç arasında sıyrılacak karışımın farklı fiziksel özelliklerinden dolayı meydana gelen sıyrılma farkından kaynaklanır.

Almanya ayrıca havaya aşağıdaki emisyon verilerini de bildirmektedir (bkz. Tablo 5.8):

	Toplam VCM (g/t)	Toz (g/t)
Referans tesis 3	300	11
Referans tesis 4 (mikro süspansiyon PVC)	170	2

Tablo 5.8: Alman E-PVC referans tesislerinden kaynaklanan toz ve VCM emisyonları

5.3.3 Enerji tüketimi

Enerji kullanımı esas olarak buhar (kurutucuları ve reaktörleri ısıtmak, sıyırma vb. için) ve elektrik (soğutma ünitelerini, pompaları, karıştırıcıları, kompresörleri çalıştırmak için) şeklinde gerçekleşir. Bazı proseslerde, kurutucuları ısıtmak için doğal gaz kullanılır, ancak aşağıda gösterilen tipik tüketim verilerinde (1999 verileri), doğal gazın kullanılmadığı varsayılmaktadır. Hem S-PVC hem de E-PVC proseslerinin tipik enerji tüketimi Tablo 5.9'da gösterilmektedir.

	S-PVC	E-PVC
Termal enerji (GJ/t PVC)	2 - 3	6 - 9
Elektrik enerjisi (GJ/t PVC)	0,7 - 1,1	1,4 - 2,2

Tablo 5.9: PVC proseslerinin tipik enerji tüketimi

5.3.4 Örnek S-PVC tesisinden gelen emisyon verileri

2003 için aşağıdaki tüketim verileri rapor edilmiştir (bkz. Tablo 5.10):

Su (m ³ /t PVC)	Buhar (t/t PVC)	Elektrik (kW/t PVC)
3,1	0,879	139
Not: Elektrik, tesis dışını ve hizmetleri içermez		

Tablo 5.10: S-PVC tesisinin tüketim verileri

Sıyırma sistemi optimize edilerek ve gaz tutucuya (VCM tankı) bir yağ tabakası uygulanarak UOB emisyonları önemli ölçüde azaltılmıştır. Tablo 5.11'de gösterildiği gibi, 2003 yılı için rapor edilen ton PVC başına toplam 51 gram UOB emisyonunun, 37 g/t'u sıyırma işleminde, 8 g/t'ı gaz tutucuda ve 6 g/t'ı kaçak emisyonlarda gerçekleşmekteydi.

Toplam (g/t)	Sıyırma (g/t PVC)	Gaz tutucu (g/t PVC)	Kaçaklar (g/t PVC)
51	37	8	6

Tablo 5.11: Farklı kaynakların VCM emisyonları

Depolama silolarında ve kurutucularda eski filtrelerin yenileriyle değiştirilmesi sayesinde, ortalama toz emisyonları

$<1 \text{ mg/Nm}^3$ değerlerine düşürülmüştür.

Tesisin biyolojik atık su arıtma tesisi yoktur, lagün kullanılmaktadır. 2003 için bildirilen emisyon değerleri aşağıdadır (bkz. Tablo 5.12). Emisyon seviyeleri, S-PVC üretimi (OSPAR) standartlarına uygundur.

KOİ (mg/l)	Askıda katı maddeler (mg/l)	VCM (mg/l)	VCM (g/t PVC)
222	23	0,66	0,15

Tablo 5.12: S-PVC tesisinden suya salınan emisyonlar

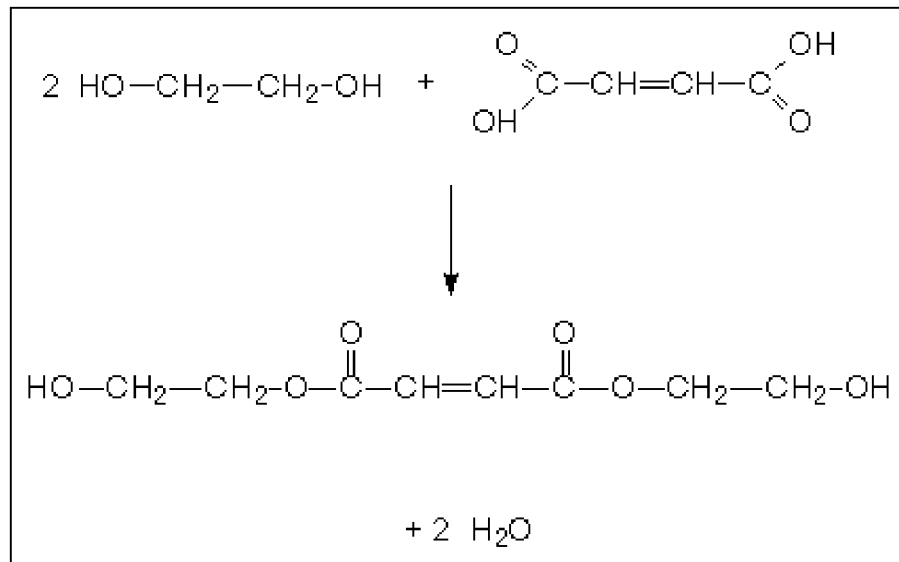
6 DOYMAMIŞ POLYESTER

[5, CEFIC, 2003]

6.1 Genel bilgi

Doymamış polyester reçineler termoset olarak sınıflandırılır. Üretici, müşteriye reaktif, sıvı halde bir ara ürün tedarik eder. Bu, hazır polimerin teslim edildiği termoplastik pazarından farklıdır. Sıvı ara ürün, müşteri sahasında sertleştiriciler veya katalizörler ile kürlenerek son ürüne aktarılır.

Doymamış polyester (UP), esas olarak bir anhidrit veya bir diasidin (monomer) bir diol (reaktan) ile polikondenzasyonu yoluyla hazırlanan çeşitli termoset ürünlerin genel adıdır. Şekil 6.1, bir glikolün bir dikarboksilik asit ile reaksiyonunu prensip olarak gösterir. Bu yoğunlaşma ürünleri, genellikle stiren olan bir reaktif monomer içinde çözülür. Bu karışım müşteri tarafından kürlendiğinde üç boyutlu bir ağ oluşur. Reçinenin kürlenmesi, ilgili bir faaliyet olarak dahil edilme kriterlerine uyduğu yerlerde, EKÖK Direktifi kapsamına girecektir.



Şekil 6.1: Doymamış polyester reçinesi üretiminde basit yoğunlaşma reaksiyonu şeması

Bazı özel gereksinimleri karşılamak üzere, özel dikarboksilik (doymuş veya doymamış) asit ve diollerin seçilerek farklı reaktif monomerlerde çözümleri yoluyla, kürlenmiş UP reçinelerinin özelliklerinde geniş bir aralıkta çeşitlilik sağlanabilir. Başlangıç malzemelerinin uygun kombinasyonunu kullanarak reçinenin aşağıdakiler gibi birçok özelliğini etkilemek mümkündür:

- ısı dayanıklılığı
- hidroliz direnci
- darbe direnci
- esneklik
- elektriksel özellikler
- kendiliğinden sönme özellikleri.

Doymamış polyester tüketici pazarında çeşitli formülasyonlar kullanılmaktadır. Bunun arka planında, son kullanım pazarlarındaki geniş çeşitlilik ve dönüştürgeçte birçok farklı dönüştürme teknolojisinin kullanılması yatmaktadır. Neticede pazara sunulan yüzlerce farklı formülasyon mevcuttur. Formülasyonda (hammadde bileşimi) farklılık göstermenin yanı sıra, prosesler, belirli istenen özellikler ve ürün performansını hedeflemek üzere farklılık gösterebilir.

6. Bölüm

2002 yılında Batı Avrupa doymamış polyester reçine üretimi 471 kilotondur. 2000 - 2002 yıllarına ait üretim verilerinin bir özeti Tablo 6.1'de verilmektedir.

2000	2001	2002
484 kiloton	484 kiloton	471 kiloton

Tablo 6.1: 2000 - 2002 arası Batı Avrupa UP üretimi

Genel olarak, 43 tesisin tüm Avrupa'da UP ürettiği bildirildi. En çok sayıda doymamış polyester fabrikasına sahip ülkeler Birleşik Krallık (8), İspanya (6), İtalya (5) ve Fransa'dır (5). Tesisler özet olarak Tablo 6.2'de verilmiştir.

Üretici	Avrupa'daki üretim tesislerinin sayısı	Konum(lar)
A Şirketi	1	Valdarno, İtalya
B Şirketi	3	Benicarlo, İspanya Porvoo, Finlandiya Sauveterre, Fransa
C Şirketi	1	Tarragona, İspanya
D Şirketi	1	Barselona, İspanya
E Şirketi	1	Vathi, Yunanistan
F Şirketi	4	Drocourt, Fransa Stallingborough, Birleşik Krallık Sant Celoni, İspanya Miranda de Ebro, İspanya
G Şirketi	1	Belvedere, Birleşik Krallık
H Şirketi	4	Schoonebeek, Hollanda Ellesmere Port, Birleşik Krallık Compiègne, Fransa Filago, İtalya
I Şirketi	1	Harlow, Birleşik Krallık
J Şirketi	1	Zagreb, Croatia
K Şirketi	1	Attikis, Yunanistan
L Şirketi	1	Rubezhnoye, Ukrayna
M Şirketi	1	Grodno, Belarus
N Şirketi	1	Arezzo, İtalya
O Şirketi	1	Kopenhag, Danimarka
P Şirketi	1	Barreiro, Portugal
Q Şirketi	6	Fredrikstad, Norveç Micham, Birleşik Krallık Etain, Fransa Parma, İtalya Viyana, Avusturya
R Şirketi	1	Burgos, İspanya
S Şirketi	1	Lizbon, Portekiz
T Şirketi	1	Dunstan, Birleşik Krallık
U Şirketi	1	İtalya
V Şirketi	1	Wellingborough, Birleşik Krallık
W Şirketi	1	Macherio, İtalya
X Şirketi	1	Neratovice, Çek Cumhuriyeti
Y Şirketi	1	Brabant, Hollanda
Z Şirketi	1	Drogenbos, Belçika

Tablo 6.2: Avrupa'da UP üretim tesisleri

6.2 Doymamış polyesterlerin üretiminde uygulanan prosesler ve teknikler

6.2.1 Hammaddeler

Çeşitli hammaddelerle üretilen, doymamış polyesterler adı altında toplanan çok sayıda farklı ürün olduğu için, Tablo 6.3'te UP üretiminde en önemli hammaddelere bir genel bakış sunulmaktadır.

Ad	İşlevsellik	CAS
1,1,1-Trimetilolpropan	glikol/alkol	77-99-6
2-Etilheksanol	glikol/alkol	104-76-7
Dietilen glikol	glikol/alkol	111-46-6
Dipropilen glikol	glikol/alkol	110-98-5
Monoetilen glikol	glikol/alkol	107-21-1
İzobütil alkol	glikol/alkol	78-83-1
Propilen glikol	glikol/alkol	57-55-6
Neopentil glikol	glikol/alkol	126-30-7
Adipik asit	anhidrit/diasit	124-01-9
Fumarik asit	anhidrit/diasit	110-17-8
Klorendik asit	anhidrit/diasit	115-28-6
İzoftalik asit	anhidrit/diasit	121-91-5
Maleik anhidrit eriyik/katı	anhidrit/diasit	108-31-6
Ftalik anhidrit	anhidrit/diasit	85-44-9
Tetrahidroftalik anhidrit	anhidrit/diasit	85-43-8
Tetrabromo ftalik anhidrit	anhidrit/diasit	632-79-1
2,4'/4,4' MDI	reaktan	26447-40-5
Toluen diizosiyanat	reaktan	26471-62-5
Bisfenol epoksi novolak	reaktan	1321-74-0/7525-62-4
Metakrilik asit	reaktan	97-41-4
Disiklopentadien	reaktan	77-73-6
Divinil benzen	reaktif monomer	1321-74-0
α -metil stiren	reaktif monomer	98-83-9
Stiren	reaktif monomer	100-42-05
Dialil ftalat	reaktif monomer	131-17-9
Metil metakrilat	reaktif monomer	80-62-6
Di bütül kalay oksit	katalizör	818-08-6
N,N dimetil p-toluidin	katkı maddesi/promotor	99-97-8
N,N-dietilanilin	katkı maddesi/promotor	91-66-7
N,N-Bis-(2 hidroksipropil)-p-toluidin	katkı maddesi/promotor	38668-48-3
N,N-dimetilanilin	katkı maddesi/promotor	121-69-70
Doymamış polyester	hammadde/ara madde	100-42-5
epoksi reçine	hammadde/ara madde	25068-38-6
Ortoksilen	çözücü	95-47-6
Aseton	çözücü	67-64-1
İzododekan (2,2,4,6,6-pentametilheptan)	çözücü	13475-82-6
Metanol	çözücü	67-56-1
p-Benzokinon	inhibitör	106-51-4
2,6-di-terbütil parakresol	inhibitör	128-37-0
Hidrokinon	inhibitör	123-31-9
Mono-terbütil hidrokinon	inhibitör	1948-33-0/88-58-4
4-terbütil pirokatekol	inhibitör	98-29-3
Tri-metil hidrokinon	inhibitör	700-13-00
Potasyum nitrat	katkı	7757-79-1
Aerosil/isli silika	katkı	7631-86-9

Tablo 6.3: UP üretim süreçlerine hammadde genel bakışı

6.2.1.1 Monomerler

En yaygın olarak kullanılan doymamış dikarboksilik asitler, maleik anhidrit ve fumarik asittir. En yaygın olarak kullanılan doymuş karboksilik asitler ise ftalik anhidrit, ortoftalik asit, izoftalik asit ve tereftalik asittir. Yaygın olarak kullanılan diol türleri, etilen glikol, dietilen glikol, propilen glikol, bütandiol, heksandiol, dipropilen glikol ve neopentil glikoldür.

Disiklopentadien, doymamış polyesterler için kullanılan bir diğer önemli monomerdir.

Özel bir doymamış reçine grubu, bisfenol A ve metakrilik asit bazlı vinil esterlerdir.

6.2.1.2 Reaktif monomerler

Çoğu doymamış polyester, reaktif monomer içinde çözülür. En yaygın olarak stiren kullanılır, özel uygulamalar için metil metakrilat, üçüncül bütül asetat veya dialil ftalat gibi monomerler kullanılabilir.

6.2.1.3 Sertleştiriciler ve hızlandırıcılar

Reçineler sertleşmek için sertleştiricilere ihtiyaç duyar. Bu sertleştiriciler (peroksitler), monomer ve polyester veya vinil esterin kopolimerizasyonunu başlatır. Bu kürleme ortam sıcaklığında (soğuk kürleme), yüksek sıcaklıklarda (ısı kürleme) veya ışık yoluyla gerçekleşebilir. Sertleştirme mekanizmasına bağlı olarak reçine formülasyonu, kobalt tuzları gibi hızlandırıcılar ve oda sıcaklığında peroksit ayrışması için aminler ile genişletilebilir veya hafif bir başlatıcı içerebilir.

6.2.1.4 İnhibitörler

Monomerlerde çözünen polyesterler, erken polimerizasyona karşı korunmalıdır. Bu amaç doğrultusunda, reçinelerde hidrokinonlar veya benzokinonlar gibi inhibitörler bulunur.

6.2.1.5 Katkı maddeleri ve dolgu maddeleri

Katkı maddeleri ve dolgu maddeleri, reçinelerin işlenmesini kolaylaştırmak ve belirli son ürün özelliklerini elde etmek için kürlenmeden önce reçinelere dahil edilebilir. Reçinelerin, takviye liflerinin, dolgu ve katkı maddelerinin doğru kombinasyonu seçilerek, neredeyse her tür uygulamaya uygun kompozit malzeme oluşturulabilir.

En önemli katkı ve dolgu maddeleri şunlardır:

- UV stabilizatörleri, sararmayı geciktirmek için
- soyucu maddeler, örn. kürleme sırasında kürlenmemiş monomer emisyonunu azaltmak için
- silika, işleme davranışını etkilemek için (tikotropi)
- koyulaştırıcı maddeler (magnezyum oksit gibi), reçineye deri benzeri kıvam vermek için
- boyalar veya pigmentler
- kendiliğinden sönen maddeler
- tebeşir ve silikatlar gibi diğer dolgu maddeleri, kürleme sırasında büzülmeyi önlemek için.

6.2.2 Proses güvenlik tehlikesi sorunları

Reçine endüstrisinde, kullanılan hammaddelerle ilgili tehlikeler nedeniyle proses güvenliği konularına çok dikkat edilmesi gerekmektedir. Tehlike potansiyeline sahip en ciddi senaryolar şunlarla ilgilidir:

- depolama ve proses kaplarındaki yanıcı karışımlar (stiren ve DCPD gibi)
- hammaddelerin toz patlamaları (katı anhidritler, asitler, bisfenol A, bazı inhibitörler)
- saf hammaddelerin (DCPD) ve reaktif karışımların ayrışma reaksiyonları ve ısı sürüklenme reaksiyonları
- hammaddelerin (asitler gibi), ara ürünlerin veya bitmiş ürünlerin göz teması, cilt teması veya solunması tehlikeleri
- basınç, ancak kullanılan basınç seviyeleri düşük (proses) ila orta (buhar) arasındadır.

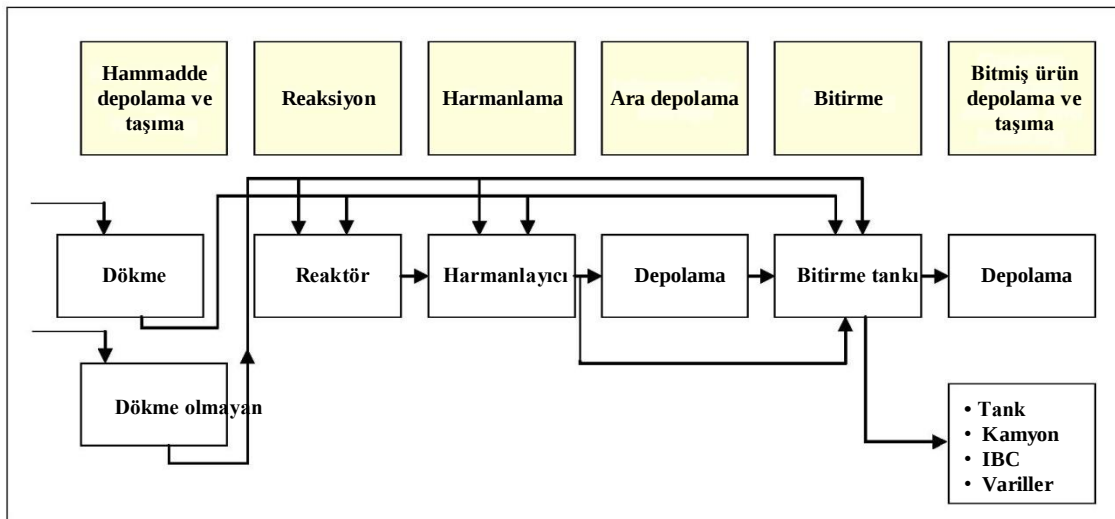
6.2.3 Tesis yerleştirimi ve işletimi

Reçine üretimi, daha büyük tesislere entegre olabilen veya tamamen bağımsız birimler olan üretim tesislerinde gerçekleştirilir. Bazı durumlarda, UPES reçineleri, alkidler ve doymuş polyesterler gibi diğer reçinelerin de üretildiği çok amaçlı tesislerde üretilir. Pazar, çok çeşitli nihai pazar uygulamalarına ve uygulanan dönüştürme teknolojilerine uyum için çok çeşitli reçineler talep etmektedir. Bu durum, reçine üretim tesislerinin farklı hammaddeler (tarifler), proses koşulları ve hedeflenen nihai şartlar bazında çeşitli ürünler üretebilme yetisinde gözlemlenebilir. Sipariş boyutu ve paketleme talebi (dökme, konteyner ve varil) üretim tesisinin karmaşıklığını artırır.

Tipik olarak, bir reçine tesisinin çekirdeğinin, boyutları 10 - 40 m³ arasında değişen bir dizi kesikli reaktörden oluşması beklenir. Bu tür bir tesisin özelleşme derecesine büyük ölçüde bağlı olmakla birlikte, 100 - 150 farklı hammadde bazında 100 - 200 üründen oluşan bir karma üretilebilir. Tambur/konteynere kıyasla dökme teslimat oranları, 40:60 ile 60:40 arasında değişmekte olup sipariş boyutları 1 tonun altıyla tam kamyon tankı yükü arasında değişebilir.

Reçine üretiminin otomasyon düzeyinde artış eğilimi gözlenmekle birlikte, halen önemli ölçüde operatör müdahalesi gerekmektedir. Proses kontrolünün yanı sıra, buna hammadde tartımı ve hazırlama, küçük hammaddelerin ölçülmesi, numune alma ve numune analizleri, ürün filtreleme ve ardından varillerin, konteynerlerin ve tankerlerin doldurulması dahildir.

Şekil 6.2, UP üretim sürecinin bir şematik akış şemasını göstermektedir.



Şekil 6.2: UP üretim sürecinin akış şeması

6.2.4 Depolama

Ana hammaddeler genellikle yığın depolama tanklarında veya silolarda depolanır, proses tanklarına otomatik olarak aktarılır ve dozlanır. Torbalarda, büyük torbalarda (süper torbalar), varillerde ve IBC'lerde paketlenmiş diğer hammaddeler, sahada özel depolama alanları veya

depolarde depolanır. Gerektiğinde şartlandırılmış depolama tesisleri veya özel olarak tasarlanmış tesisler (peroksit depolama) yer alabilir.

Belirli hammaddelerin proste kullanılmadan önce fırınlarda önceden eritilmesi ve ısıtılması gerekir. Hammaddeleri sıvı halde ve kullanıma hazır tutmak, depolama alanından toz emisyonunu önlemek için bazı tesislerde ısıtmalı silolar bulunur.

6.2.5 Polikondenzasyon

Polikondenzasyon prosesi, önceden belirlenmiş ısıtma, soğutma ve basınç (vakum) profilleri uygulanarak, genellikle 15 ile 50 m³ arasında hacme sahip olan bir kesikli reaktörde gerçekleştirilir. Reaksiyon sırasında su ayrılır. Bu yoğunlaşma suyu, damıtma yoluyla reaktif karışımından ayrılır ve reaksiyon suyu olarak toplanır. Bu su açısından zengin akış çevreye atılmadan önce arıtılarak enerji veya malzeme geri kazanımı elde edilebilir. Prosesin kendisi doğası itibarıyla reaksiyon suyu üretmekle birlikte, teknolojik boyut bileşimi (organik malzemenin derişimi) etkileyebilir.

Reaksiyon ürünü, gerekli özellikleri (viskozite ve işlevsellik) karşılaması sağlandıktan sonra soğutulur ve genellikle stiren olan bir reaktif monomer içinde karıştırılır. Bu adım genellikle çalkalamayla donatılmış seyreltme tanklarında gerçekleştirilir. Baz reçine, doğrudan veya ara depolamadan sonra, son formülasyon ve ürün özellikleri gereksinimlerini karşılamak üzere bitirme tanklarında tamamlanır.

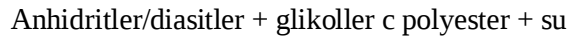
Tesis yerleştirilmesine bağlı olarak ara depolama ve bitmiş ürün depolamasına yönelik depolama tesisleri mevcuttur. Ürünler, kendi kendini temizleyen filtreler ve/veya tek kullanımlık kartuş ve torba filtreler kullanılarak özelliklerine göre filtrelenecektir.

Tüm UP için bu genel proses tanımı kullanılmakla birlikte, uygulanan ana kimyaya bağlı olarak süreç belirli farklılıklar gösterecektir. Bu, orto- ve izoftalik polyester, disiklopentadien (DCPD) polyesterler ve vinil esterler ana ürün gruplarıyla ilgili kısa süreç açıklamalarında gösterilmektedir.

6.2.5.1 Orto- ve izoftalik polyester üretimi

6.2.5.1.1 Reaksiyon

Glikoller ve diasitler veya anhidritler, ortam sıcaklığında ve atıl atmosfer altında kesikli reaktöre dozanır. Isıtıldığında, bir esterleşme reaksiyonu gerçekleşecektir:



Reaksiyon bir ilk ısıtma gerektirir. Tipik ısınma hızları, başlangıçta saatte 70 – 90 °C'dir, ardından su damıtmanın başladığı ve ısınmanın saatte yaklaşık 15 - 25 °C hızlarda gerçekleştiği bir aşama gelir. 200 °C'nin üzerinde önceden belirlenmiş bir parti sıcaklığına ulaşılan kadar ısıtmaya devam edilir. Denge, reaksiyon suyunun uzaklaştırılmasıyla sağa kayar. Bu amaç doğrultusunda, reaktör bir damıtma kolonu (glikoller ve reaksiyon suyunu ayırmak amacıyla), bir kondansatör ve reaksiyon suyunu toplayan bir alıcı ile donatılmıştır. Suyun çıkarılması, atıl gaz olarak azot veya vakum uygulanarak kolaylaştırılır. Alternatif olarak, bir azeotropik damıtma işlemi uygulanabilir. Suyun uzaklaştırılması için örneğin ksilen gibi bir çözücü kullanılır. Ksilen-su karışımı bir ayırıcıda ayrılır, ksilen reaktöre geri döndürülür ve reaksiyon suyu alıcıda toplanır.

Esterleştirme işlemi, viskozite ve asit değerleri izlenerek kontrol edilir. Genellikle bu değerler numune alma ve laboratuvar analizlerinin yapılması yoluyla ölçülür. Proses koşulları gerekirse reaksiyonun doğru hedef viskozite ve asit değerlerinde durdurulabilmesini sağlamak üzere uyarlanabilir. Ürün istenen hedef özelliklere ulaşır ulaşmaz soğutulur ve bir karıştırıcıya aktarılır. Tipik parti süreleri 15 ile 25 saat arasında değişmektedir.

İzoftalik polyesterler söz konusu olduğunda, esterleştirme iki aşamada gerçekleştirilir. İlk aşamada, yavaş reaksiyona giren izoftalik asit ısıtılır ve fazla glikol olduğunda polikondenzasyona tabi tutulur. Bunu, diğer asitlerin/anhidritlerin (maleik anhidrit ve ftalik anhidrit) reaktöre dozlandığı ikinci bir aşama takip eder.

6.2.5.1.2 Harmanlama

Polyester 200 °C'nin altına soğutulur ve daha sonra bir reaktif monomerin (genellikle stiren) içine boşaltılır. Karıştırma sırasında, erken reaksiyonu önlemek için sıcaklığın ± 70 °C'de tutulması gerekir. Yeterli seviyelerde inhibitörler (ayrıca daha fazla polimerizasyonu önlemek için) ve diğer katkı maddeleri işlemin bu aşamasında dozlanır. Bitmiş ürünlerdeki tipik stiren seviyeleri %30 - 50'dir. Filtrelemeden sonra polyester ve stiren monomeri içeren berrak solüsyon müşteriye teslim hazır hale gelir veya takip eden bitirme işleri için kullanılır.

Ürün ara depolama tesislerinde saklanabilir.

6.2.5.1.3 Bitirme

Bu işlem adımı, polyester, özel uygulama gereksinimlerini karşılayacak şekilde tamamlanır. Karıştırma adımları, ortam sıcaklıklarında gerçekleştirilir. Bu aşamadaki tipik işlemler şunlardır:

- çeşitli ara polyesterlerin karıştırılması
- tiksotropik reçineler üretmek için silika ilavesi
- pigmentli reçineler için titanyum dioksit ilavesi
- dolgu reçineler için mineral dolguların eklenmesi.

Ürünü katı içeriği, viskozite, reaktivite, jel süresi gibi istenen özelliklere göre bitirmek için çeşitli test yöntemleri kullanılır.

6.2.5.2 Disiklopentadien (DCPD) polyester üretim süreci

DCPD, hem yüksek saflık hem reçine sınıflarının kullanıldığı DCPD bazlı doymamış polyester (UP) reçinelerinin üretiminde hammadde olarak kullanılır. Bu ürün sınıfı, ortoftalik anhidrit, izoftalik asit vb. bazlı standart UP reçinelerine kıyasla aşağıdakileri içeren kendine has özellikler gösterir:

- nispeten düşük molekül ağırlığı/azaltılmış viskozite
- artan reaktivite (belirli bir süre sonra artan kür durumu)
- iyileştirilmiş ıslanma özellikleri
- artan ısı direnci
- azaltılmış büzülme
- artan çözücü direnci.

Proses orto- ve izoftalik polyester prosesinden sadece üretimin kendisi ile ilgili olarak farklıdır; harmanlama ve bitirme işlemleri her iki proses için de aynı şekilde gerçekleştirilir.

6.2.5.2.1 Reaksiyon

DCPD bazlı UP reçinelerinin üretimi, farklı reçeteler ve işlem koşullarının kullanıldığı çeşitli yollar izler. DCPD reçinelerinin üretimi için iki ana yol vardır. İlk ve en önemli yol, polimer omurgasının DCPD ile uç kaplamasıdır. Bu kimya, maleik anhidridin maleik asit oluşturmak üzere hidrolizine ve DCPD'nin maleik aside eklenmesine dayanır. Bu uç kapatma reaksiyonu, daha düşük molekül ağırlığı ve daha düşük viskoziteli reçineler ile sonuçlanır.

İkinci yöntem, nadik anhidrit oluşumuna ve moleküllerin zincir uzantısına dayanır. Diels-Alder reaksiyonu yoluyla reaksiyon gerçekleştirilir. DCPD, nadik anhidrit oluşturmak için maleik anhidrit ile reaksiyona giren iki siklopentadien molekülüne bölünür. Nadik anhidrit, ortoftalik polyesterler için tarif edildiği gibi bir yoğunlaşma reaksiyonuyla reaksiyona girmeye devam eder (bkz. Bölüm 6.2.5.1).

DCPD ile güçlü asitler zayıf olanlara göre çok daha hızlı reaksiyona girdiğinden dolayı koşullar, esterleşme modunda reaksiyondan önce maleik anhidritten veya asitten gelen güçlü asidin kullanımını desteklemelidir. İlk adım, içine DCPD'nin kademeli olarak yüklendiği maleik anhidrit ve su ile reaktörü doldurmaktır.

Bu yerinde katım reaksiyonu adımı ekzotermiktir. Sıcaklık 140 - 160 °C'yi aşarsa, sıvı DCPD molekülü gaz halinde iki siklopentadien molekülüne ayrışır, bu da daha sonra reaksiyon kabındaki basıncın, kontrol edilmezse patlamaya neden olacak şekilde artmasına yol açar.

Bu nedenle, üretim sırasında sıcaklığı bu azami değerin çok altında tutmak esastır. Sonuç olarak, DCPD reçine üretimine dahil edilen tüm ilgili parametreler (reçine formülasyonu, reçine işleme, reaktör ve işleme sistemleri), üretim sırasında 'ısı sürüklenme reaksiyonu' risklerini önlemek için dikkatlice tasarlanmalı, kontrol edilmeli ve korunmalıdır. Bu, reçine formülasyonları ve işleme parametrelerinin ekzotermik reaksiyonun kontrolüne imkan tanımak üzere tasarlanması yoluyla sağlanabilir.

Ayrıca aşağıdakileri içeren iyi güvenlik sistemlerinin tasarlanması ve kurulması da önemlidir:

- hammadde yüklemesi ve dozlaması için yüksek bütünlük seviyeleri
- hem reaktör ısıtma hem de soğutma ile ilgili olarak sıcaklık kontrollerinde yüksek bütünlük seviyesi
- yeterli reaktör soğutma kapasitesiyle beraber soğutma kapasitesi yedeği.

Bu birinci reaksiyon aşaması sona erdirildiğinde, oluşan disiklopentadien maleat, ortoftalik polyesterler için tarif edildiği gibi normal şekilde esterleştirilir, harmanlanır ve bitirilir. Polikondenzasyon iyi yönetildiğinde ve kontrol edildiğinde, doğası gereği reaksiyona girmemiş hammaddeler ve kullanılmış DCPD hammaddesinden kaynaklanan safsızlıklar içeren reaksiyon suyu üretecektir. Bunlar tehlikeli özelliklere sahip yan ürünler olup çok güçlü bir kokuya sahiptir. Bu nedenle DCPD reçinelerinin üretimi normalde kapalı bir sistemde gerçekleşir ve tüm gaz ve sıvı emisyonlarının arıtmasını içerir. Çıkan gazları arıtmak için halihazırda aşağıdaki teknikler kullanılmaktadır:

- rejeneratif termal oksitleme (enerji geri kazanımlı termal oksitleme)
- aktif karbon adsorpsiyonu, özellikle daha küçük üretim tesislerinde.

DCPD reçinelerinin üretiminde kokuya ek olarak ana çevresel sorunlar şunlardır:

- kimyasal stabiliteyi (depolama sıcaklığı <30 °C) korumak için hammaddenin doğru ve güvenli depolanması ve taşınması, asitlerin ve oksitleyici maddelerin hammaddelerle temas etmesinin önlenmesi
- DCPD derişintisi çevreye zararlı olarak kabul edilir ve suda düşük çözünürlüğe sahiptir. Bu nedenle suya, havaya ve toprağa emisyonları önlemek amacıyla güvenli depolama sağlanmalıdır
- başta güçlü koku, ancak aynı zamanda reaksiyon suyundaki nispeten yüksek organik madde miktarı nedeniyle; reaktörlerden gelen tüm gaz halindeki ürünler ve reaksiyon suyu, örnek olarak bir rejeneratif termal oksitleme ünitesi aracılığıyla güvenli bir şekilde toplanmalı ve arıtılmalıdır.

Tipik bir DCPD baz reçinesi, ağırlıkça %20 - 35 DCPD hammaddesi tüketir (geri kalanı normalde maleik, glikoller ve stirendir), toplanan ve arıtılan reaksiyon suyu ve diğer yan ürünlerin %6 -

10'unu oluşturur.

6.2.5.3 Vinil ester reçine üretim süreci

Vinil ester reçineleri, uç doymamışlığı ile sonuçlanan, bir epoksi reçinesi ile etilenik olarak doymamış bir karboksilik asidin reaksiyon ürününe dayanır. Bisfenol A veya daha yüksek homologların diglisidil eteri ve epoksilenmiş fenol-formaldehit novolak gibi çeşitli epoksi reçineleri kullanılır. En yaygın olarak kullanılan asitler akrilik ve metakrilik asittir.

Asit-epoksit reaksiyonu üçüncül aminler, fosfinler veya amonyum tuzları tarafından katalize edilir ve işleyişi basittir. Vinil ester reçineleri, stiren, vinil toluen veya disiklopentadien akrilat gibi reaktif bir monomer ile seyreltilir. Diğer doymamış polyesterlere benzer şekilde vinil esterlerin üretimi kesikli reaktörlerde gerçekleştirilir. Prosesin temel adımları şunlardır:

- reaksiyon, epoksi gruplarının doyması
- harmanlama, reaktif bir monomer içinde çözünme.

6.2.5.3.1 Epoksi gruplarının doyması

Epoksi gruplarının doyması, bir karıştırmalı kesikli reaktörde epoksi reçinesine metakrilik asit ilavesiyle gerçekleşir. Epoksi reçinesi reaktöre beslenir ve sıcaklık 115 °C'ye yükseltilir. Katalizör ve inhibitör, reaksiyon karışımına ilave edilir.

Metakrilik asit aşamalı olarak reaktöre beslenir. Reaksiyon ekzotermiktir ve bu aşamada kütlenin sıcaklığı 120 °C'nin altında tutulmalıdır. Reaksiyon ısısı, reaktör kabının bobinlerinden geçen soğutma suyu dolaşımı vasıtasıyla sürekli olarak giderilir.

Proses, reaktif karışımın asit değeri izlenerek kontrol edilir. Yukarıda ele alınan UP işlemlerinden farklı olarak, vinil ester prosesi yoğunlaşma değil, katım reaksiyonudur. Bu nedenle yan ürün olarak bulaşık reaksiyon suyu oluşmaz.

Kontrolün olmaması, ham madde kayıplarına bağlı olarak proses kesintisi ile aşırı poliadiyona ve jel oluşumuna yol açabilir. İstenmeyen ekzotermik reaksiyonların kontrolü ile ilgili olarak, metakrilik asidin polimerizasyonu özellikle risk arz etmektedir.

6.2.5.3.2 Harmanlama

Epoksi reçinesi ile asit arasındaki reaksiyon tamamlandıktan sonra, bitmiş üründe istenen özellikleri elde etmek üzere stiren ve katkı maddeleri eklenir. Stiren içinde çözüldükten sonra, ürünün kürlenmesini önlemek için kütlenin sıcaklığı hızla 30 °C'nin altına düşürülmelidir.

6.2.5.4 Bitirme

Bitmiş ürün, normalde yaklaşık altı aylık bir raf ömrüne sahip olan reaktif bir ara üründür. İstenmeyen kürlenmeyi önlemek için üretim fabrikasında, nakliye sırasında ve müşteri deposundaki depolama süreleri ve koşulları kontrol edilmelidir.

6.2.6 Kürlenme

Reçinenin kürlenmesi, ilgili bir faaliyet olarak dahil edilme kriterlerine uyduğu yerlerde, EKÖK Direktifi kapsamına girer.

6.3 Mevcut emisyon ve tüketim seviyeleri

[5, CEFIC, 2003]

Mevcut azami emisyon ve tüketim seviyeleri Tablo 6.4'te özetlenmiştir.

Kalem	Birim	Mevcut azami değer	Tanım
Enerji	GJ/t	5,80	Ton satılabilir ürün başına gigajul cinsinden enerji. Elektrik, doğrudan enerji değeriyle dahil edilmektedir. Tesis dışı verimlilik kayıpları hariçtir.
Su	m ³ /t	13	Ton satılabilir ürün başına metreküp cinsinden su. Su tüketimi, neredeyse %100 soğutma suyuna işaret eder.
Havaya UOB	g/t	1000	Ton satılabilir ürün başına gram cinsinden uçucu organik bileşenler. Kaçak kayıpları içerir.
Havaya CO	g/t	120	Ton satılabilir ürün başına gram cinsinden CO.
Havaya CO ₂	kg/t	180	Ton satılabilir ürün başına kilogram cinsinden CO ₂ . Harici elektrik üretimine ilişkin CO ₂ dahil değildir.
Havaya NO _x	g/t	250	Ton satılabilir ürün başına gram cinsinden NO _x .
Havaya SO ₂	g/t	100	Ton satılabilir ürün başına gram cinsinden SO ₂ . Enerji kaynağının kükürt içeriğine bağlıdır.
Havaya parçacıklar	g/t	40	Ton satılabilir ürün başına gram cinsinden parçacık. Kaynaklar, kuru harmanlama işlemleri/katı taşıma ve yakıttır.
Atık su (KOİ) (AAT'den sonra)	g/t	140	
Atık sahasına giden tehlikeli katı atık	kg/t	13	
Harici arıtmaya giden tehlikeli atık	kg/t	20	Ton satılabilir ürün başına kilogram cinsinden tehlikeli katı atık. Rakama rutin üretim dahil olup hatalı çalışma ve malzeme reddiyle sonuçlanan tesadüfi, özel nedenler hariçtir.

Tablo 6.4: Mevcut azami emisyon ve tüketim seviyeleri

İyi endüstriyel uygulama emisyon ve tüketim değerleri Tablo 6.5'te özetlenmiştir. Bazı parametreler için, veri aralığını gösteren asgari ve azami değerler verilmiştir.

Kalem	Birim	Asgari değer	Azami değer	Tanım ve arka plan
Enerji	GJ/t		3,5	Ton satılabilir ürün başına gigajul cinsinden enerji. Maksimum değer tipik olarak, birincil enerji kaynağından (doğal gaz veya petrol) kendi buharını/kızgın yağın üreten bir müstakil tesis için geçerlidir. Elektrik, doğrudan enerji değeriyle dahil edilmektedir. Tesis dışı verimlilik kayıpları hariçtir.
Su	m ³ /t	1	5	Ton satılabilir ürün başına metreküp cinsinden su tedarik sisteminden alınan su.
Azot	Nm ³ /t	30	60	Örtme ve su tahliyesi için kullanılır.
Havaya UOB	g/t	40	100	Ton satılabilir ürün başına gram cinsinden uçucu organik bileşenler. Kaçak kayıpları içerir. Termal oksitleme kullanımına işaret eder.
Havaya CO	g/t		50	Ton satılabilir ürün başına gram cinsinden CO. Çok düşük CO emisyonları, yalnızca yerinde termal oksitlemenin yokluğunda ve enerji kaynağı olarak yalnızca doğal gaz kullanıldığında mümkündür.
Havaya CO ₂	kg/t	50	150	Ton satılabilir ürün başına kilogram cinsinden CO ₂ . Harici elektrik üretimine ilişkin CO ₂ dahil değildir.
Havaya NO _x	g/t	60	150	Ton satılabilir ürün başına gram cinsinden NO _x .
Havaya SO ₂	g/t	~ 0	100	Ton satılabilir ürün başına gram cinsinden SO ₂ . Rakam esas olarak yerel yakıt kaynaklarına bağlıdır.
Havaya parçacıklar	g/t	5	30	Ton satılabilir ürün başına gram cinsinden parçacık. Kaynaklar, kuru harmanlama işlemleri/katı taşıma ve yakıttır.
Atık su (KOİ) (AAT'den sonra)	g/t			Tesisler yerel yönetmeliklere daima uymak durumundadır.
Atık sahasına giden tehlikeli katı atık	kg/t		0	
Harici arıtmaya giden tehlikeli atık	kg/t		7	Ton satılabilir ürün başına kilogram cinsinden tehlikeli katı atık. Rakama rutin üretim dahil olup hatalı çalışma ve malzeme reddiyle sonuçlanan tesadüfi, özel nedenler hariçtir. Atık su arıtma veya yakma için saha dışına gönderilen sulu akımı içermez.

Tablo 6.5: Emisyon ve tüketim seviyeleri için endüstri iyi uygulama değerleri

6.3.1 Örnek tesislerden gelen emisyon ve tüketim verileri

Aşağıdaki tüketim verileri üç tesis tarafından rapor edilmiştir (bkz. Tablo 6.6):

Kalem	Birim	Tesis 1	Tesis 2	Tesis 3
Enerji	GJ/t	2,19	4,32	4,0 *
Su	m ³ /t	1	1	-
* Reçine ve yardımcı jelkot üretim işlemi için genel enerji tüketimi. Reçine enerjisi kullanımının 3,2 - 3,6 GJ/ton aralığında olması muhtemeldir.				

Tablo 6.6: UP tesisleri için enerji ve su tüketimi verileri

Tablo 6.7, Hava emisyonlarıyla ilgili emisyon verilerini göstermektedir.

Kalem	Birim	Tesis 1	Tesis 2	Tesis 3
Havaya UOB	g/t	31****	144 **	<100
Havaya CO	g/t	27	45	22
Havaya CO ₂	kg/t	80	55	76
Havaya NO _x	g/t	105	26 ***	80
Havaya SO ₂	g/t	12	29	80
Havaya parçacıklar	g/t	30 - 35	150***	30 - 35
** Pompalardan, vanalardan ve numune noktalarından kaynaklanan kaçak emisyonları içerir. Nokta kaynaklı emisyonlar sadece 40 g/t idi. *** Bu tesiste kazan yoktur; buhar, komşu endüstriden sağlanır. Tek emisyon kaynağı, yakın zamanda yalnızca buharları yakacak şekilde değiştirilen (önceden su ve buharı yakıyordu) bir katalitik oksitleyicidir, bu nedenle enerji tüketimi artık önemli ölçüde daha düşüktür. **** Yeni ürün karması nedeniyle gerçek değerlerin daha yüksek olması muhtemeldir.				

Tablo 6.7: UP tesisleri için emisyon verileri

6.3.2 Çevresel etki kaynakları

Polyester üretim süreçleri için aşağıdaki çevresel etki kaynakları tanımlanmıştır:

- kapalı sistemlerden ve ikincil muhafazalardan kaynaklanan (çevreye zararlı) hammaddelerin, ara ürünlerin ve bitmiş ürünlerin dökülmeleri ve kayıpları
- bulaşık reaksiyon suyu ve arıtımı (yerinde arıtma veya dış arıtma)
- atık gaz ve arıtımı
- kaçak emisyonlar (contalar, salmastralar, vanalar)
- temizleme ve durulamadan kaynaklanan atık su ve arıtılması
- katı atık ve arıtımı. Ürünlerin belirli bir yüzdesi gerekli özellikleri karşılamayarak müşteri kullanımına uygun olmayacaktır; bu ürünlerin çoğu dahili olarak üretim sürecine geri dönüştürülür, ancak bazı küçük miktarların tehlikeli atık olarak yönetilmesi gerekir. Diğer tehlikeli atıklar, ambalaj malzemesinden, filtreleme kartuşlarından ve torbalardan, numunelerden gelir
- enerji tüketimi. Polyester üretmek için tüketilen enerji, ürün karışımına ve ölçek ekonomisine (hem birim operasyonlar hem de genel tesis büyüklüğü) bağlıdır. Ana enerji kullanımı, hammaddelerin ve binaların/tesislerin şartlandırılması, üretim süreci (ısıtma, soğutma, damıtma) ve varsa reaksiyon suyu arıtımı için termal enerjiye yöneliktir; diğer bir ana kullanım kaynağı ise çok sayıda pompayı, çalkalayıcıyı, kompresörü ve diğer elektrikli teçhizatı çalıştıran elektriktir.

7 EMÜLSİYONLA POLİMERİZE EDİLMİŞ STİREN BÜTADİEN KAÜÇUK

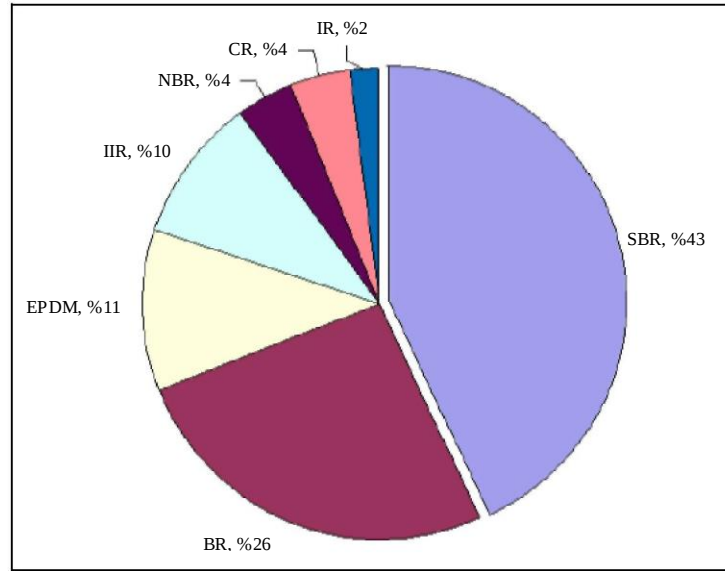
[13, Uluslararası Sentetik Kauçuk Üreticileri Enstitüsü, 2002]

7.1 Genel bilgi

Stiren bütadien kauçuk (SBR), 1930'larda Almanya'da ve daha sonra 1940'larda ABD'de doğal kauçuğa alternatif olarak geliştirildi. Emülsiyon stiren bütadien kauçuğu (ESBR), doğal kauçuğa nazaran avantaj ve dezavantajlara sahip olup, doğrudan rekabet halindedir. Bununla birlikte, birçok uygulamada bu ikisi birbirini tamamlayıcıdır ve üstün özellikler vermek üzere karışımlarda kullanılırlar. ESBR'ye genellikle genel amaçlı sentetik kauçuk denir.

ESBR üretim tesisleri, monomerler, stiren ve bütadiene kolay erişime bağlıdır; bu nedenle tesisler genellikle entegre rafinerilerin veya kimyasal komplekslerin bir parçası olarak ya da bu tür komplekslere ek olarak bulunur. Emülsiyonlaştırıcılar, katalizörler, düzenleyiciler, durdurucular, antioksidanlar ve genişletici yağlar gibi çok çeşitli başka kimyasallar da gereklidir.

ESBR, genel toplamın yaklaşık %30'unu oluşturan, en büyük hacme sahip sentetik kauçuktur. Şekil 7.1, SBR için %43'lük bir değeri gösterir. Bu payın hem emülsiyon (ESBR) hem de çözelti polimerize (SSBR) türlerini kapsadığına dikkat edilmelidir. Çözelti SBR üretim süreci açıkça farklıdır ve ürün farklı teknolojik özellikler ile uygulama alanlarına sahiptir.



Şekil 7.1: Sentetik kauçukların üretimdeki payı

SBR ile	Stiren bütadien kauçuk
BR ile	Bütadien kauçuk
EPDM ile	Etilen propilen dien monomer
IIR ile	İzobütülen-izopren kauçuk
NBR ile	Akrilonitril-bütadien kauçuk
CR ile	Kloropren kauçuk
IR ile	İzopren kauçuk

Avrupa'da (Rusya hariç) ESBR üreten ve hep birlikte yıllık 820000 tonluk nominal kapasiteye sahip toplam on tesis bulunmaktadır. Bunlardan beşi, hep birlikte yıllık 466000 tonluk nominal kapasiteyle AB-15'te yer almaktadır. Avrupalı ESBR üreticilerine genel bakış Tablo 7.1'de verilmektedir. Avrupa polimer endüstrisi bağlamında bu, toplam polimer üretiminin %1,3'üne tekabül etmektedir.

Rusya'nın 600000 tonun üzerinde nominal kapasitesi olmakla birlikte, halihazırda bunun ne kadarının faaliyette olduğu bilinmemektedir. Yani yılda yaklaşık 470000 ton, Orta Avrupa dahil edildiğinde yaklaşık 610000 ton toplam tüketim göz önüne alındığında, Avrupa'da net kapasite fazlası vardır.

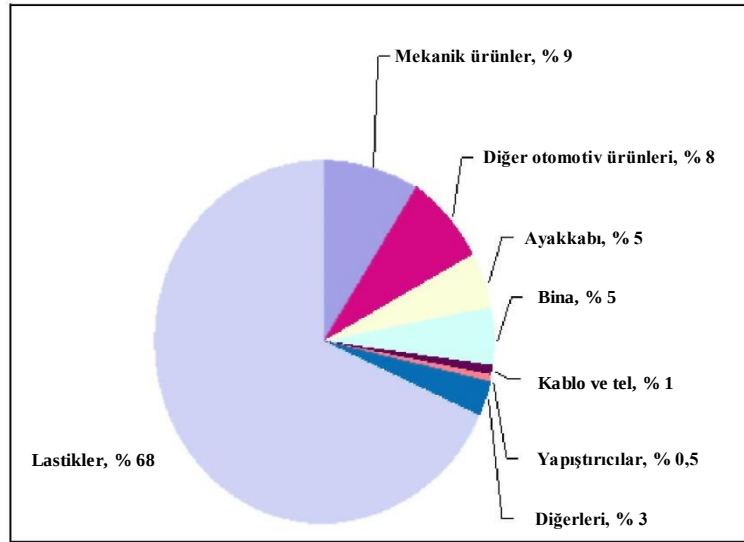
Konum	Ton/yıl cinsinden nominal kapasite
Ravenna, İtalya	120000
Southampton, Birleşik Krallık	90000
La Wantzenau, Fransa	80000
Schkopau, Almanya	91000
Pernis, Hollanda	85000
Oswiecim, Poland	104000
Kralupi, Çek Cumhuriyeti	90000
Zrenjanin, Sırbistan ve Karadağ	40000
Burgas, Bulgaristan	20000 *
Onesti, Romanya	100000 *
Toplam	820000
* Uluslararası Sentetik Kauçuk Üreticileri Enstitüsü IISRP tahminleridir	

Tablo 7.1: Avrupa ESBR üreticileri, yerleri ve kapasiteleri

Avrupa ESBR endüstrisinin cirosu yaklaşık 460 milyon Avro'dur. Sanayileşmiş ülkelerin çoğunda ve pek çok gelişmekte olan ülkede yer alan üretim tesislerinden meydana gelen, dünya çapında bir endüstrinin parçasıdır. ESBR, genellikle emtia olarak ticareti yapılan beş ana türün üretildiği olgun bir üründür.

ESBR üretimindeki en büyük maliyet kalemi, monomer satın alımıdır. Monomer fiyatı ham petrol fiyatına bağlıdır, ancak diğer nedenlerden dolayı oldukça büyük dalgalanmalar gösterebilir. ESBR, kauçuk eşya üreticilerine satılan bir hammaddedir (ham kauçuk). Kauçuk bileşikler üretmek üzere takviye edici dolgu maddeleri, yağ ve vulkanizasyon kimyasalları ile karıştırılır. Kauçuk bileşiği daha sonra şekillendirilir ve bitmiş kauçuk ürünü üretmek üzere ısı ve basınç altında vulkanize edilir. Genellikle ESBR, bitmiş ürünün özelliklerini değiştirmek için doğal kauçuk veya polibütadien gibi diğer ham kauçuk türleri ile harmanlanır.

ESBR'nin yaklaşık %70'i, özellikle aşınma direnci ve ıslak yol tutuşu arasında iyi bir denge sağladığı lastik sırtında olmak üzere, otomobil lastiklerinin üretiminde kullanılır. ESBR ayrıca konveyör bantları, döşeme ve halı altlıkları, hortumlar, contalar, kaplama, ayakkabı ve diğer çok sayıda kauçuk ürünün imalatında da kullanılmaktadır. ESBR'nin ana uygulamaları Şekil 7.2'de gösterilmiştir.



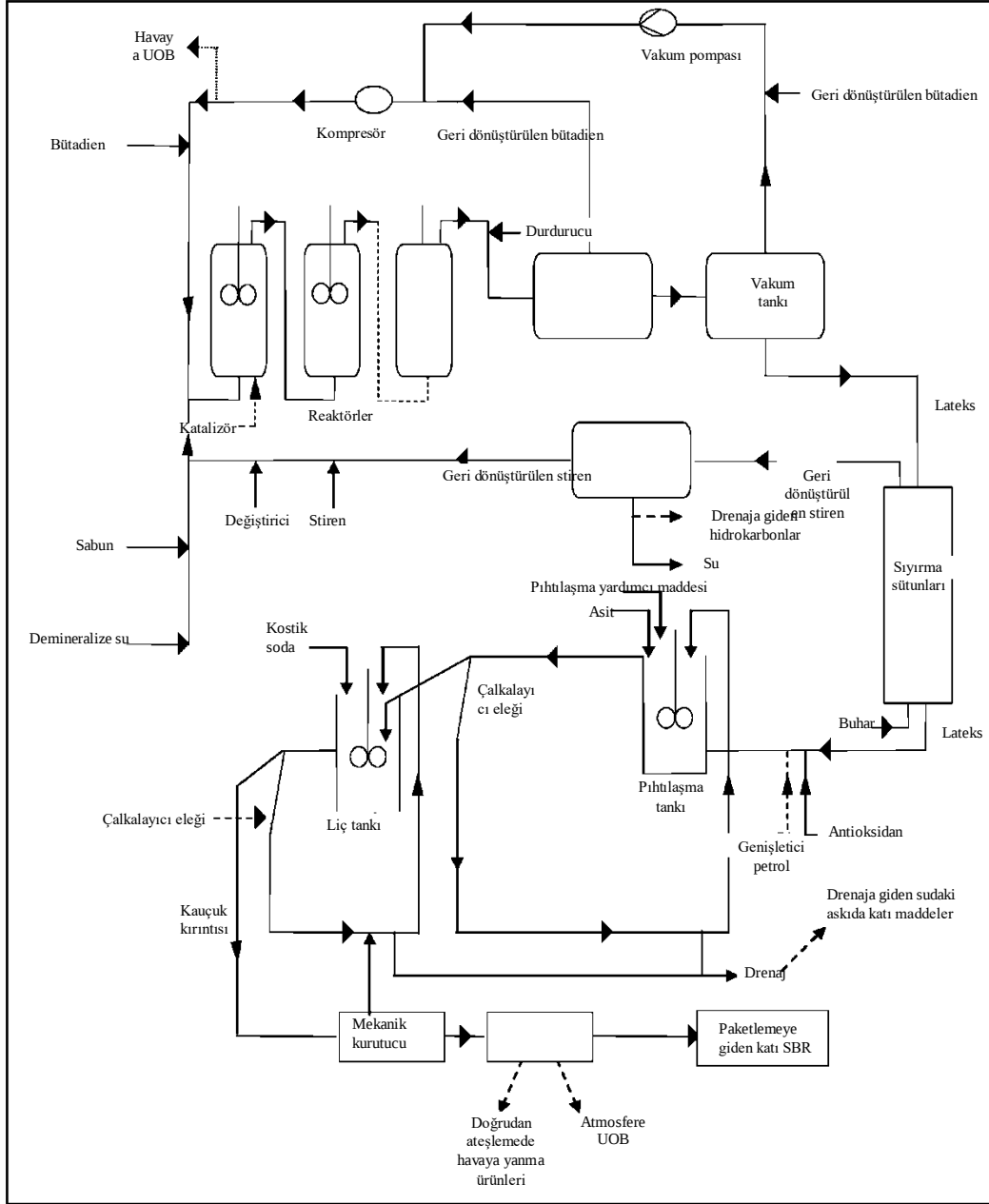
Şekil 7.2: ESBR'nin ana uygulamaları

ESBR bir emtia olarak anılmasına rağmen yüksek performanslı bir üründür. Başlıca uygulama alanının güvenliği kritik ürünler olması nedeniyle yüksek kalite seviyesinde imal edilir. Konveyör bantları gibi diğer uygulama alanlarında, ürünlerin zorlu koşullar altında uzun yıllar iyi performans göstermesi beklenmektedir. Gerekli performansı ve çalışmada elverişli ve tutarlı üretim süreçleri elde etmek için kauçuk eşya üreticileri tarafından çok sıkı ürün şartları uygulanmaktadır.

ESBR üretimi oldukça sermaye yoğunudur, bu nedenle Avrupa'daki endüstri sadece yaklaşık 1200 kişiyi istihdam etmektedir; bununla birlikte, lastik ve endüstriyel kauçuk ürünlerin imalatında 300000 kişi daha yer almaktadır.

7.2 Emülsiyon stiren bütadien kauçuk üretiminde uygulanan prosesler ve teknikler

Şekil 7.3'deki akış şemasında üretim sürecine bir genel bakış sunulmaktadır.



Şekil 7.3: ESBR üretim sürecinin akış şeması

Kritik derişimin üzerine çıkıldığında, yüzey aktif madde molekülleri, misel adı verilen kümeler oluşturur. Bu olguya örnek olarak yağ veya çam reçinesi asitlerinin potasyum veya sodyum tuzlarının çözeltisi verilebilir. Bunlar genellikle sabunlar olarak bilinir. Karıştırılan sabun çözeltisine stiren veya bütadien gibi suda çözünmeyen monomerlerin eklenmesi, sabun molekülleri tarafından stabilize edilen monomer damlacıklarının oluşmasına neden olur. Bu damlacıklar yaklaşık 1000 nm çapındadır.

Yüksek oranda çözünmez olmasına rağmen, monomer su yoluyla sabun misellerine nüfuz edebilir ve burada miselin hidrokarbon bakımından zengin iç kısmına girer. Bir serbest radikal katalizörün eklenmesi, misel içinde bir polimerizasyon reaksiyonunun meydana gelmesiyle sonuçlanır. Hızla

yüksek moleküler ağırlıklı bir polimer oluşturulur ve sonlandırılır. Polimerizasyon, damlacıklardan, şimdi meydana gelen büyüyen lateks partikülüne nüfuz eden daha fazla monomer tarafından beslenir.

Lateks partikülü, yüzeyde adsorbe edilen sabun molekülleri tarafından stabilize edilir. Partikül büyüdükçe daha fazla sabun gerekir, bu da inaktive edilmiş misellerden alınır. Monomerden polimere dönüşümün %10 ila 20'sinde, sabun derişimi kritik misel derişiminin altına düştüğü için misel kalmaz. Dönüşüm yaklaşık %60'a ulaştığında monomer damlacıkları kaybolur.

Uzun zincirli dallanma ve jel oluşumu gibi istenmeyen etkilerden kaçınmak için polimerizasyon tümünden dönüşümden önce sonlandırılır. Sonlandırma, tüm serbest radikalleri anında öldüren, durdurucu olarak bilinen kimyasal maddelerin eklenmesiyle gerçekleştirilir.

ESBR tesislerinin tümü yaklaşık on yıl önce uçucu nitrozaminleri ortadan kaldırmak üzere proseslerini değiştirdi. Bu potansiyel olarak kanserojen kimyasallar, milyarda bir parçacık (ppb) cinsinden ölçülen derişimlerde mevcuttu. Yapılan değişiklikler, sodyum nitrit ve durdurma sisteminin bileşenlerinden biri olan sodyum dimetil ditiyokarbamat kullanımını ortadan kaldırdı.

Polimer moleküllerinin molekül ağırlığı, bir zincir aktarım ajanı veya değiştiricinin eklenmesiyle düzenlenir. Bu, büyüyen bir molekülü sonlandırma ve bir diğerini başlatma etkisine sahiptir. Ne kadar çok değiştirici eklenirse, nihai ürünün molekül ağırlığı o kadar düşük olur.

Reaksiyon, orta basınç altında sürekli karıştırımlı bir dizi tank reaktöründe (CSTR) sürekli olarak gerçekleştirilir. Lateks daha sonra reaksiyona girmemiş monomerlerden arındırılır. Bütadien, ilki atmosferik basınçta ve isteğe bağlı olan ikincisi vakum altında olmak üzere flaş tanklarında çıkarılır. Lateks daha sonra stirenin çıkarıldığı buharlı sıyrma kolonlarına geçer.

Elde edilen lateks yaklaşık 10^{15} partikül/cm³ içerir ve her partikül yaklaşık 60 nm çapındadır. Katı içeriği tipik olarak %20 ile %25 arasındadır. Emülsiyon polimerizasyonunun teknolojisi temel düzeyde, inyük katalizör sisteminin geliştirilmesinin 'soğuk SBR' üretimine yol açtığı 1940'lardan beri aşağı yukarı aynı kalmıştır. İnyük sistemi, serbest radikallerin 50 °C (sıcak SBR) yerine 5 °C gibi düşük bir sıcaklıkta üretilmesine izin verir; bu da reaksiyonun daha iyi kontrolü ve iyileştirilmiş karıştırma özelliklerinin yanı sıra daha iyi nihai özelliklere sahip bir kauçuk ile sonuçlanır.

7.2.1 Kauçuk balyalarının hazırlanması

Soyulmuş lateks, pıhtılaşmadan önce bir antioksidan emülsiyon ile harmanlanır. Lateksin pH değerini alkaliden asidiğe değiştirmek suretiyle sabun organik aside dönüştürülür, bunun üzerine lateks derhal pıhtılaşır. Organik asit kauçukta kalır. Son ürünlerdeki tipik organik asit derişimi yaklaşık %5,5'tir. Pıhtılaşmaya, sülfürik asit ve pıhtılaşma yardımcılarının eklenmesi neden olur ve kauçuk, suda asılı duran küçük kırıntılar olarak görünür.

Asidi çıkarmak üzere süzildükten sonra kauçuk kırıntı süspansiyonu, suyun büyük kısmının çıkarıldığı ve pıhtılaşma işlemine geri döndürüldüğü eleklerin üzerinden geçer. Yaş kırıntılar, su içeriğini yaklaşık %10'a indiren bir susuzlaştırıcıya geçer. Daha sonra, su içeriğinin daha da azaltılarak %1,0 altına düşürüldüğü bir kurutucuya nakledilir. Kuru kırıntılar, polietilen veya etilen vinil asetat (EVA) filme sarılmış ve otomatik olarak kasalar halinde paketlenen balyalar oluşturmak üzere preslenir.

Antioksidan, kauçuğu kurutma ve balyalama işlemi sırasında korumak ve yeterli depolama ömrü sağlamak için eklenir. Tipik antioksidan derişimi %0,5 ila 2,0 aralığındadır. Normal depolama koşulları altında (kuru, ılıman sıcaklık ve dolaylı güneş ışığı) ESBR'nin, ambalajın bozulmaması koşuluyla en az bir yıllık bir depolama ömrüne sahip olması beklenir.

7.2.2 Petrol ilavesi

Bir başka önemli gelişme, 1951'de çok yüksek molekül ağırlığına sahip bir kauçuğun, %28 uygun petrol ilavesiyle viskozitesinin kayda değer ölçüde azaldığının keşfedilmesi idi. Kauçuk lateks ile pıhtılaştırılan bir petrol emülsiyonu hazırlanır. Emülsiyon kırıldığı anda, petrol kantitatif olarak kauçuğa aktarılır, serbest petrol asla gözlemlenmez. Petrolle genişletilmiş kauçuk, nihai özellikleri büyük ölçüde korurken, iyice doldurulmuş bileşiklerin kolayca karıştırılmasını sağlar.

7.2.3 ESBR lateks

Bazı ESBR tesisleri de bitmiş ürün olarak lateks üretir. Polimerizasyon tesisleri, düşük katı içeriğine ve küçük partikül boyutuna sahip basit lateks üretmek için kullanılır. Pratik ve ekonomik nedenler lateksin katı içeriğinin artırılmasını gerektirmektedir. Bazı lateksin doğrudan buharlaşması, viskozite çok yükselmeden önce yalnızca yaklaşık %50'lik bir katı içeriğine ulaşılmasına izin verir. Bir aglomerasyon prosesinde partikül boyutunun artırılmasıyla bu sorunun üstesinden gelinebilir. Topaklanmış lateksin takip eden buharlaştırılması, pratik bir viskozite düzeyi korunurken %60'tan fazla katı içeriğin elde edilmesini sağlar. Bu yüksek katı içerikli lateksler, esas olarak köpük şilteler ve yastıklar, köpük destekli halılar, yapıştırıcılar ve sızdırmazlık malzemeleri üretmek üzere kullanılır.

Bitmiş ürün olarak ESBR lateks üreten tesisler söz konusu olduğunda, Tablo 7.2 ve Şekil 7.3'te açıklananlara ek olarak farklı teknik parametreler ve farklı prosesler kullanmak mümkün olabilir [27, TWGComments, 2004].

7.2.4 Teknik parametreler

Ürün tipi	ESBR
Reaktör tipi	Seri halde sürekli karıştırımlı tank reaktörleri
Reaktör boyutu	10 - 40 m ³
Kullanılan reaktör sayısı	15'e kadar
Polimerizasyon basıncı	0,5 MPa'a kadar
Polimerizasyon sıcaklığı	5 – 10 °C ('sıcak SBR' üretmek için 50 °C kullanılır)
Emülsiyonlaştırıcı madde	Çeşitli anyonik yüzey aktif maddeler, genellikle yağ veya çam reçinesi asidi sabunları. Nonilfenoller bazı sahalarda kullanılmaktadır (dipnota bakınız)
Değiştirici	Üçüncül dodesil merkaptan
Durdurucular	Sodyum polisülfid
	İzopropil hidroksilamin, dietil hidroksilamin
Katalizör/başlatıcılar	Hidroperoksitler/demir
	sıcak SBR için peroksit tuzları
reaksiyon sonunda katı madde yüzdesi	% 15 - 30
Monomerin polimere dönüştürülmesi	% 50 – 70
Antioksidan	p-fenilendiamin türevleri, fenolik türleri, fosfit türleri
Genişletici petrol	Yüksek düzeyde aromatik, naftenik, işlenmiş damıtılmış aromatik özüt (TDAE), hafif özüt solvatu (MES)
Reaktör hattı başına kapasite	Tipik olarak 30000 - 60000 t/yıl.
Not: Su Çerçeve Direktifi kapsamında sucul ekosistemlere zararlı olan nonilfenol 'öncelikli tehlike madde' olarak belirlenmiştir, bu durum 2015 yılından itibaren tüm su kütlelerine deşarjının durması gerektiği anlamına gelmektedir.	

Tablo 7.2: ESBR sürecinin teknik parametreleri

7.3 Mevcut emisyon ve tüketim seviyeleri

Tablo 7.3'te verilen veriler Avrupa'daki altı tesisten bildirilmiştir. Her bir emisyon veya tüketim kategorisi, bildirilen en düşük ve en yüksek değerlerin elenmesiyle elde edilen aralıklar şeklinde ifade edilir. Tüm değerler, ton ürün başına emisyon veya tüketim seviyelerini ifade eder.

Kalem	Birim	Asgari değer	Azami değer
Enerji ve su tüketimi:			
Buhar	GJ	3	8
Elektrik	GJ	1	2
Su	m ³	5	50
Hava emisyonları:			
Toplam UOB	g	170	540
Su arıtmadan deşarj:			
Atık su hacmi	m ³	3	5
Site izin seviyeleri:			
KOİ	g/t	150	200
Endüstriyel atık:			
Tehlikeli	kg	3,0	5,0
Tehlikesiz	kg	0,24	3,6
Kauçuk atıkları	kg	1,5	5,2

Tablo 7.3: ESBR tesislerinin gelen emisyon ve tüketim verileri (ton ürün başına)

8 BÜTADİEN İÇEREN ÇÖZELTİYLE POLİMERİZE EDİLMİŞ KAÜÇUK

[42, Uluslararası Sentetik Kauçuk Üreticileri Enstitüsü, 2004]

8.1 Genel Bilgiler

Çözeltiyle polimerize edilmiş kauçuklar genellikle bütadien homopolimerleri veya stiren ve bütadien kopolimerleridir. Moleküler yapıya bağlı olarak çeşitli davranış ve özelliklere sahip olabilirler. Bununla birlikte, polimerizasyon proseslerinin ortak bir özelliğinden, yani monomerlerin, katalizörün ve diğer tüm malzemelerin organik çözücü içinde çözülmesinden dolayı hepsi bir aile altında sınıflandırılır.

Aile, pazar hacmine göre sırasıyla polibütadien (veya bütadien kauçuk, BR), çözelti stiren bütadien kauçuk (SSBR) ve stirenik blok kopolimerlerden (SBC) oluşur. Vulkanizasyon gerektiren polimerler (BR, SSBR) ve gerektirmeyenler (SBC) olarak sınıflandırmaya devam edilebilir. Bunlardan ikincisi, yumuşadıklarında belirli bir sıcaklığın altında kauçuksu özelliklere sahip olduğu ve termoplastikler gibi işlenebildiği için termoplastik kauçuklar olarak da bilinir.

Tablo 8.1, ESBR dahil olmak üzere başlıca sentetik kauçuk türlerinin üretim hacmindeki payını göstermektedir.

ESBR	Emülsiyon stiren bütadien kauçuk	% 28
SSBR	Çözelti stiren bütadien kauçuk	% 12
BR	Bütadien kauçuk (polibütadien)	% 24
SBC	Stiren blok kopolimer	% 5
EPDM	Etilen-propilen dien monomeri	% 9
IIR	İzobütilen-izopren kauçuk (bütil/halobütil)	% 7
IR	İzopren kauçuk (poliizopren)	% 7
NBR	Akrilonitril-bütadien kauçuk	% 5
CR	Kloropren kauçuk (polikloropren)	% 3
Kaynak: Worldwide Rubber Statistics 2002, IISRP Houston		

Tablo 8.1: Başlıca sentetik kauçuk türlerinin üretim hacmindeki payı

Bu kauçukların kullanım alanları aşağıda verilmektedir:

- BR'nin başlıca kullanım alanı, aşınma direncini artırmak ve dinamik özellikleri geliştirmek üzere diğer sentetik kauçuklarla karışımlarda kullanıldığı otomobil lastiği imalatıdır. Ayrıca konveyör bantlama, döşeme, kaplama, hortumlar, salmastralar ve diğer birçok üründe kullanım alanı bulur. Kauçuk imalat endüstrisinin dışında BR'nin bir diğer büyük ölçekli uygulaması, polistiren gibi termoplastiklerde yüksek darbe direnci tiplerini (HIPS) ve ABS'yi elde etmek için direnç iyileştirici olarak kullanımıdır
- SSBR lastik üretiminde, özellikle iyi kavrayış, aşınma dayanımı, ve düşük yuvarlanma direnci verdiği sırt bileşeninde kullanılır. Ayrıca döşeme, kaplama ve ayakkabı tabanlarında da yaygın olarak kullanılmaktadır. Bazı tipler yapıştırıcı üretiminde uygulama bulur
- SBC, termoplastik bir kauçuktur ve vulkanize edilmesi gerekmez. Ayakkabılarda, yapıştırıcılarda, bitüm modifikasyonunda, dolgu macunlarında yaygın olarak kullanılır. Termoplastik doğası, geri dönüştürülmesine izin verir. Değiştirilmiş bitümler elastik özelliklere sahiptir ve çatı membranları ile yollarda kullanılır.

Çözelti kauçukları, tüm sentetik kauçuk üretiminin yaklaşık %42'sini oluşturmaktadır. Dünya çapında yılda yaklaşık 5 milyon ton üretilmektedir.

Avrupa'da (Rusya dahil) çözelti kauçuk üreten toplam 1,3 milyon ton/yıl nominal kapasiteye

sahip 15 tesis bulunmaktadır. Bunlardan 12'si AB-15 içinde yer almakta olup, yılda yaklaşık 1 milyon ton üretmektedir. Avrupa polimer endüstrisi bağlamında bu üretim, toplam üretimin %2,3'ünü temsil etmektedir. Avrupalı üreticilere genel bakış Tablo 8.2'de verilmiştir.

Şirket	Konum	Ülke	Kiloton/yıl cinsinden nominal kapasite
A Şirketi	Ravenna	İtalya	150
A Şirketi	Grangemouth	Birl. K.	110
B Şirketi	Dormagen	Almanya	55
B Şirketi	Port Jerome	Fransa	120
C Şirketi	Schkopau	Almanya	110
C Şirketi	Berre	Fransa	65
D Şirketi	Santander	İspanya	110
E Şirketi	Antwerp	Belçika	80
F Şirketi	Berre	Fransa	65
F Şirketi	Wesseling	Almanya	60
F Şirketi	Pernis	Hollanda	20
G Şirketi	Bassens	Fransa	75(1)
H Şirketi		Romanya	60
I Şirketi		Rusya	126
J Şirketi		Rusya	120
Toplam			1326
(1) IISRP tahminleridir Kaynak: Worldwide Rubber Statistics 2002, IISRP Houston			

Tablo 8.2: Avrupa'da çözelti kauçuk üreten 15 fabrikanın firmaları ve kapasiteleri

Çözelti polimerizasyonu tesisleri, reaksiyon çözücüsüne, stiren ve bütadiene kolay erişime bağlıdır; bu nedenle tesisler genellikle entegre rafinerilerin/kimyasal komplekslerin bir parçası olarak ya da bu tür komplekslere ek olarak bulunur. Katalizörler, düzenleyiciler, durdurucular, antioksidanlar ve genişletici petrol gibi çok çeşitli başka kimyasallar da gereklidir.

Ziegler-Natta türleri olarak adlandırılan ve alkil lityum bazlı olanlar olmak üzere iki tip katalizör sistemi kullanılır. Bunlardan ikincisini kullanan tesisler genellikle çok amaçlıdır ve polibütadien, çözelti SBR ve piyasa taleplerine bağlı miktarlarda stirenik blok kopolimerler üretir. Bu durum, her bir tür için isabetli denilebilecek kapasite tahmininde bulunmayı zorlaştırır. Bu nedenle tesis kapasiteleri genel olarak çözelti kauçuğu cinsinden ifade edilmektedir.

8.1.1 Polibütadien (bütadien kauçuk, BR)

BR ilk olarak 1910 yılında Rusya'da polimerize edildi. Tüm türlerin toplamının yaklaşık %24'ünü oluşturan, hacim açısından en büyük ikinci sentetik kauçuktur. AB içindeki tüketim yaklaşık 340000 ton/yıl'dır.

BR, kauçuk ürünleri endüstrisi ve plastik üreticileri olmak üzere iki ana pazarı olan bir hammaddedir (ham kauçuk). Bunlardan birincisi, BR'yi diğer kauçuk türleri ile harmanlar ve kauçuk bileşikler üretmek üzere takviye edici dolgu maddeleri, yağ ve vulkanizasyon kimyasalları ile karıştırır. Kauçuk bileşiği daha sonra şekillendirilir ve bitmiş kauçuk ürünü üretmek üzere ısı ve basınç altında vulkanize edilir. İkincisiyse, bitmiş plastiğin darbe mukavemetini arttırmak üzere polimerizasyon işlemleri sırasında küçük bir miktar (% 5 ila 8) BR dahil eder. En yaygın olarak üretilen malzeme HIPS, yani darbeye yüksek dirençli polistirendir.

BR'nin yaklaşık %70'i otomobil lastiklerinin imalatında, özellikle esneme ve yorulma direncini

iyileştirdiği yan duvarlarda ve aşınma dayanımını iyileştirdiği lastik sırtında kullanılır. Yüzde 10'u ise konveyör bantları, değirmen astarları, döşeme, hortumlar, salmastralar, kaplama, ayakkabı, golf topları ve çok sayıda diğer kauçuk ürün gibi endüstriyel ürünlerin imalatında kullanılır.

Yaklaşık %20'si plastik sektörü tarafından kullanılmaktadır.

BR yüksek performanslı bir üründür. Başlıca uygulama alanının güvenliği kritik ürünler olması nedeniyle yüksek kalite seviyesinde imal edilmesi gerekir. Konveyör bantları gibi diğer uygulama alanlarında, ürünlerin zorlu koşullar altında uzun yıllar iyi performans göstermesi beklenmektedir. Gerekli performansı ve çalışmada elverişli ve tutarlı üretim süreçleri elde etmek için kauçuk eşya üreticileri ve plastik endüstrisi tarafından çok sıkı ürün şartları uygulanmaktadır.

BR üretimi oldukça sermaye yoğunudur, bu nedenle Avrupa'daki endüstri sadece yaklaşık 650 kişiyi istihdam etmektedir; bununla birlikte, lastik, endüstriyel kauçuk ürünler ve darbeye yüksek dirençli plastiklerin imalatında 300000 kişi daha yer almaktadır.

8.1.2 Çözelti stiren bütadien kauçuk (SSBR)

SSBR ilk olarak 1960'larda alkil lityum polimerizasyon katalizörünün keşfinin ardından üretildi. Tüm türlerin toplamının yaklaşık %12'ünü oluşturan, hacim açısından en büyük üçüncü sentetik kauçuktur (bkz. Tablo 8.1). AB içinde tüketim yaklaşık 190000 ton/yıldır.

SSBR iki kategoriye ayrılabilir:

- rastgele kopolimerler (%80) Otomobil lastiği endüstrisi rastgele kopolimerler pazarının tümüne hakimdir (%95). Bu tipler genellikle uyumlu petrol ile genişletilir. Doğal kauçuk da dahil olmak üzere diğer kauçuk türleri ile harmanlanır ve güçlendirici dolgu maddeleri (karbon siyahı ve/veya silika), yağ ve vulkanizasyon kimyasalları ile karıştırılarak sırt bileşimini oluştururlar; burada ıslak tutuşu geliştirir ve yuvarlanma direncini azaltarak yakıt tüketimini iyileştirirler.
- kısmi blok türleri (% 20). Kısmi blok türeri kauçuk zemin kaplama, halı altlığı, ayakkabı ve daha birçok uygulamada kullanılmaktadır. Ayrıca bitüm modifikasyonunda ve yapıştırıcılarda yaygın olarak kullanılırlar.

SSBR yüksek performanslı bir üründür. Başlıca uygulama alanının güvenliği kritik ürünler olması nedeniyle yüksek kalite seviyesinde imal edilmesi gerekir. Gerekli performansı ve çalışmada elverişli ve tutarlı üretim süreçleri elde etmek için kauçuk eşya üreticileri ve tedarik sağlanan diğer endüstriler tarafından çok sıkı ürün şartları uygulanmaktadır.

SSBR üretimi oldukça sermaye yoğunudur, bu nedenle Avrupa'daki endüstri sadece yaklaşık 500 kişiyi istihdam etmektedir; bununla birlikte, SSBR içeren ürünlerin imalatında 300000 kişi daha yer almaktadır.

8.1.3 Stiren blok kopolimerleri (SBC)

SBC'ler, altmışlı yılların ortalarında ABD'de geliştirildi. Kauçuk benzeri özelliklere sahip polimerler olmakla birlikte termoplastik olarak işlenebilen, en büyük hacme sahip termoplastik elastomerlerdir. Bu özelliklerin sonucu olarak, geleneksel türlere göre iki avantaj ortaya koyarlar: vulkanizasyon ihtiyacı yoktur ve elden çıkarılanları yeniden işlenebilir. SBC'ler toplam sentetik kauçuk üretiminin yaklaşık %5'ini oluşturur (bkz. Tablo 8.1). AB içindeki tüketim yaklaşık 280000 ton/yıldır.

SBC'ler, anyonik olarak katalize edilen polimerizasyon teknikleri kullanılarak üretilir. İyi tanımlanmış polistiren ve poli-diolefin bloklarından meydana gelirler. Doğrusal ve dallanmış (veya yıldız) olmak üzere iki temel konfigürasyon türü üretilebilir. Polistiren ve poldien blokları kimyasal olarak uyumsuzdur ve bu nedenle iki fazlı bir sistem oluşur. Sert polistiren alanları,

kauçuksu polidien fazına bağlıdır ve çok işlevli çapraz bağlar olarak işlev görür. Polistirenin cam geçiş sıcaklığının altında, SBC'ler vulkanize kauçuk gibi hareket ederken, bunun üzerinde termoplastikler gibi davranırlar.

Üç ana SBC türü vardır:

- stiren bütadien stiren (SBS) blok kopolimerleri (%80)
- stiren izopren stiren (SIS) blok kopolimerleri (%11)
- stiren etilen bütilen stiren (SEBS) veya stiren etilen propilen stiren (SEPS) olan, SBS ve SIS'nin hidrojene versiyonları (%9).

Genellikle SBC'lerin bileşikleri, tek veya çift vidalı bir ekstrüzyon cihazında sürekli olarak karıştırılır. SBC'ler pelet veya kırıntı formunda teslim edilir. Kuru bileşik önceden karıştırılır ve daha sonra bileşenlerin tamamen karıştırılması ve homojenleştirilmesinin gerçekleştiği ekstrüzyon cihazına verilir. SBC'ler, polistiren gibi termoplastikler ile killer ve kalsiyum karbonat tozu gibi inorganik dolgu maddeleri ile harmanlanır. Gerekirse, bileşikler parafinik veya naftenik yağlar ile plastikleştirilebilir. Bazı SBC türleri, petrolle genişletilmiş formunda sağlanır. Hidrojene türleri, ozona dayanıklı ve genel olarak çevreye daha dayanıklıdır.

SBC'ler, çatı ve yollar (% 43), ayakkabılar (% 43), yapıştırıcılar (% 11) ve çok çeşitli teknik ürünlere (% 3) yönelik modifiye bitüm üretmek için kullanılır.

Termoplastik elastomerler genel olarak, en üst düzey fiziksel özelliklerin gerekli olduğu vulkanize kauçuk bileşikleri ile rekabet edemezler. SBC ayrıca, yaklaşık 70 °C'lik nispeten düşük bir azami çalışma sıcaklığına sahip olma yönünden de sınırlıdır. Buna rağmen, pazara önemli ölçüde nüfuz edebilmiştir.

8.2 Uygulanan süreç ve teknikler

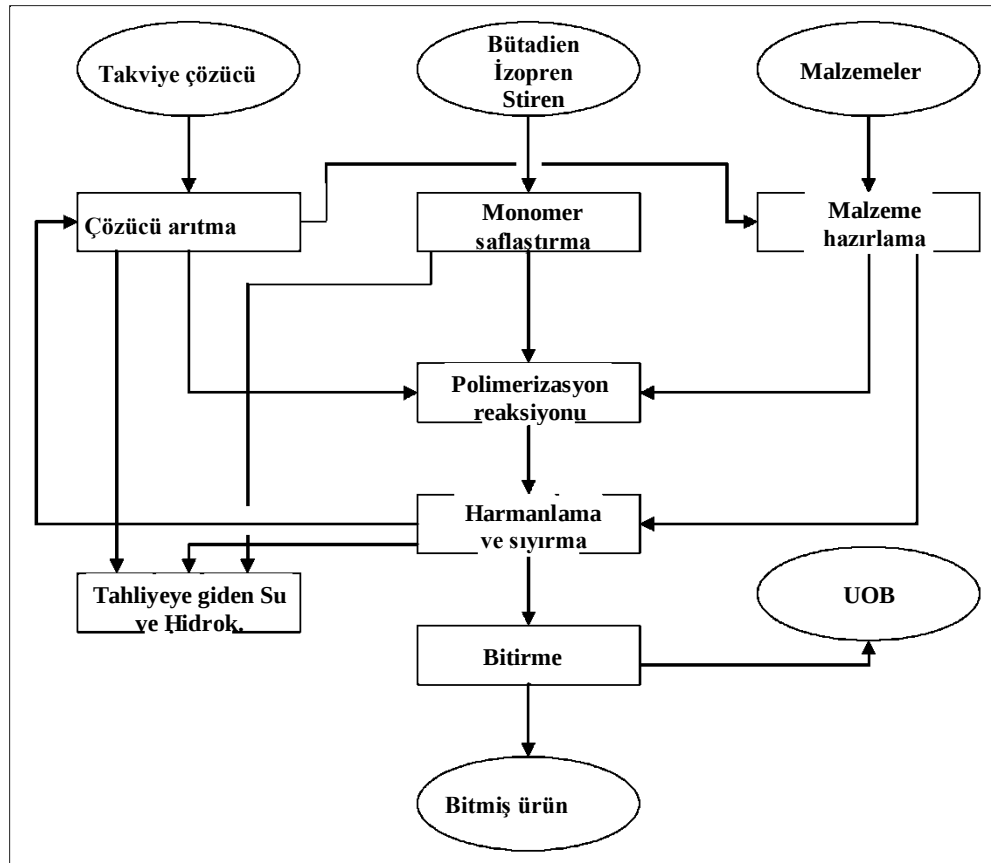
Çözelti kauçuk fabrikaları genellikle gerekli hammaddeleri (çözücü ve monomerler), elektriği, buharı, arıtılmış suyu sağlayan; arıtma veya yakma için çözücülerini geri alan daha büyük üretim tesislerine entegre edilmiş haldedir. Bununla birlikte, bazı tesisler kendi buharını ve arıtılmış suyunu üretir ve monomerleri ve çözücüyü ithal eder.

Tipik olarak, bir çözelti dien kauçuk işlemi, aşağıdaki süreç adımlarına bölünebilir:

- monomerlerin ve çözücünün saflaştırılması
- polimerizasyon
- hidrojenasyon (varsa)
- harmanlama bölümü
- çözücü giderme ve ürün izolasyonu
- ambalajlama.

Kullanılan kimyasallar şunlardır:

- monomerler (stiren, bütadien ve izopren)
- katalizör (genellikle n- veya s-bütil lityum veya neodim, titanyum ve kobalt gibi geçiş metallerine dayalı Ziegler-Natta katalizörleri)
- çözücü (genellikle sikloheksan, heksan, heptan, toluen, siklopentan, izopentan veya bunların karışımları)
- birleştirme maddeleri, yapı değiştiriciler, genişletici petrol, öldürme maddeleri ve ürün stabilizatörleri gibi proses katkı maddeleri.



Şekil 8.1: Temel akış şeması – çözelti polimerizasyonu

Başlıca UOB emisyonu bitirme aşamasından salınır, ancak difüz (kaçak) emisyonlar sürecin tüm aşamalarında meydana gelebilir. Varsa hidrojenasyon, polimerizasyon ve harmanlama arasında yer alan ayrı bir aşamada gerçekleşir.

8.2.1 Saflaştırma bölümü

Çözelti prosesleri genellikle anyonik olarak katalize edilen bir polimerizasyon prosesini içerir. Katalizör, besleme akımındaki, özellikle su olmak üzere polar safsızlıkların varlığına karşı oldukça hassastır. Bu nedenle, çözücü ve monomerlerin bu tür katalizör zehirleyici türlerden arınmış olması büyük önem taşır. Ziegler-Natta türleri gibi daha az hassas katalizörler bile reaksiyon aşamasından önce besleme stoku üzerinde saflaştırma aşaması gerektirir.

Aritma genellikle sürekli modda çalıştırılır. Geri dönüştürülmüş ve takviye çözücü, moleküler elekler içeren bir yataktan geçirilir. Alternatif olarak, dolgulu alümina kolonları veya damıtma kolonları kullanılabilir.

Monomerler genellikle su, oksijen gibi zincir sonlandırıcıları, p-tert bütıl katekol gibi stabilizatörleri ve polar bileşikler gidermek üzere sürekli olarak saflaştırılır. Bu genellikle alümina yatakları kullanılarak veya damıtma kolonları kullanılarak yapılır.

8.2.2 Polimerizasyon bölümü

Polimerizasyon reaksiyonu, söz konusu prosese bağlı olarak kesikli veya sürekli bir modda gerçekleştirilir (ayrıntılar Bölüm 8.2'dedir). Reaktöre çözücü ve katalizör yüklenir. Hedeflenen polimere bağlı olarak monomerler aynı anda veya sırayla eklenir. Bir rastgele kopolimerin gerekli olduğu durumlarda, genellikle eter olan bir yapı değiştirici eklenir. Bu kimyasallar, ek olarak bütadienin 1.2 polimerizasyon miktarını artırma yararına sahiptir, yani vinil içeriğini artırırlar.

Reaksiyon ısısı kısmen soğutma bobinleri veya ceketleri, bir pompa etrafındaki döngüdeki eşanjörler veya buharlaştırılmış çözücünün yoğunlaştırılması yoluyla üstten soğutma yoluyla çıkarılır. Isı giderme uygulanamıyorsa, reaksiyon ısı değişimsizdir. Reaksiyon tek reaktörde gerçekleştirilebilir, ancak çoğunlukla bir reaktör dizisi kullanılır. Hedeflenen moleküle bağlı olarak bir birleştirme maddesi eklenir. Bir birleştirme maddesinin yokluğunda, herhangi bir yaşayan türü yok etmek üzere bir polar bileşik eklenir.

Hedeflenen polimer zincirini üretmek için ve proses güvenliği nedenleriyle, monomer dozajını (monomerin çözücüye oranı) sıcaklık ve basınç ile birlikte iyi kontrol edilen bir aralıkta tutmak esastır. Çoğu zaman polimerizasyon reaktörleri, ısıl sürüklenme durumlarını önlemek için bir 'öldürme sistemi' ile donatılmıştır. Bu sistem, aktif türlerle reaksiyona girebilen ve böylece reaksiyonu durdurabilen bir polar bileşenin eklenmesini getirir. Bazı durumlarda, reaktör boşaltma sırasında harman tanklarına stabilizatörler eklenir (hidrojenlenmiş SBC kaliteleri için değil).

8.2.3 Hidrojenasyon bölümü

Hidrojene çözelti kauçuklarının üretimi için, polimer çözeltisi bir reaktöre verilir. Reaktör, hızlı hidrojenasyona olanak tanımak üzere yüksek sıcaklıklarda ve basınçlarda çalıştırılabilir. Reaksiyonlar genellikle kesikli, yarı sürekli veya sürekli modda çalıştırılır. Bazen alüminyum alkilerle kombinasyon halinde Ti ve Ni türleri yaygın olarak kullanılan katalizörlerdir.

8.2.4 Harmanlama bölümü

Polimerik çözelti daha sonra farklı boyutlarda depolama kapları içeren bir harmanlama bölümüne gider. Partiler, tesise özel harmanlama kurallarına göre harmanlanır. Bu proseste partilerin şartlara uygunluğunun kontrolü açısından ürün analizleri doğal olarak esastır. Stabilizatör ve genişletici

petrol gibi ürün katkı maddeleri de bu bölümde eklenebilir.

8.2.5 Çözücü çıkarma ve geri kazanım

Çözücünün kauçuk çözeltisinden çıkarılması için iki ana teknik vardır:

- buharla sıyırma
- uçucu madde giderici ekstrüzyon.

Çözücünün uzaklaştırılmasında buharla sıyırma tekniği ile uçucu madde giderici ekstrüzyon arasında yapılacak seçimde kullanılan kriterler, en başta kauçuk özelliklerine ve müşterinin proses gereksinimlerine dayanır. Örnek olarak bazı son uygulamalar gözenekli, genişletilmiş kırıntı biçiminde bir kauçuk partikülü (yalnızca buharla sıyırma ve mekanik kurutma yoluyla üretilir) gerektirirken, diğerleri katı pelet veya balyalanmış ürün talep eder.

8.2.5.1 Buharla sıyırma

Kauçuk çözeltisinin harmanlama tanklarından sıyrıcılara aktarıldığı bazı durumlarda, genişletici petrol eklenir ve hat içi karıştırıcılar kullanılarak karıştırılır. Sıyırma üniteleri genellikle seri halinde çalışan mikserlerle donatılmış, iki ya da üç buhar damıtma temaslı kaplardan oluşur. İlk sıyrıcıda, kauçuk çözeltisi, çalkalanan kapta birkaç memeden pompalanır. Burada amaç, çözücünün iyi bir şekilde çıkarılmasına izin veren küçük kırıntılar oluşturmaktır. Kırıntıların boyutunu kontrol etmek ve bunların kap duvarlarına ve birbirlerine yapışmasını önlemek için, sıyrıcı suya çözünür inorganik tuz ile birlikte anyonik yüzey aktif madde ilave edilebilir. Akış aşığındaki kauçuk kurutma hatlarında kurutma kabiliyetini iyileştirmek için, bazen pH değeri bir asit (örn. sülfürik asit) ve/veya bazın (örn. kostik soda) enjeksiyonu ile kontrol edilir.

Birinci sıyrıcıda, çözücü miktarı tipik olarak ağırlıkça % 85 - 70'ten ağırlıkça % 10'un altına düşürülür. Enerji tüketimini optimize etmek için, sıcaklık birinci sıyrıcıda, çözücü kaynamasında asgari su sürüklenmesi sağlamak üzere seçilir. İlk sıyrıcıya enjekte edilen buhar, genellikle taze buhar ve buhar artı aşağı akış yönünde yer alan sıyrıcı(lar)dan kaynaklanan çözücü buharlarının bir karışımıdır. İlk sıyrıcıdaki çözücü buharlaştırma işlemi termodinamik olarak kontrol edilir.

İlk sıyrıcıdan çıkan buhar ve çözücünün buhar karışımı yoğunlaştırılır ve su ile çözücünün ayrıldığı dekanter kaplarında geri kazanılır. Çözücü, yeniden kullanım için ıslak çözücü depolama tanklarına geri dönüştürülür ve su fazı, sıyrıcılara geri döndürülür. Dekantasyon, su ve çözücü arasındaki yoğunluk farkına dayanan bir arayüzey dedektör sistemi tarafından kontrol edilir.

İkinci sıyrıcıda taze buhar enjekte edilir, böylece kauçuk kırıntılarının çözücü içeriği ağırlıkça daha da azaltılarak tipik olarak %0,3 - 0,5'e düşürülür. Çözücü giderme difüzyon kontrollüdür. İkinci sıyrıcıdaki sıcaklık, difüzyon sürecini hızlandırmak amacıyla genellikle birinci sıyrıcıdan 20 °C daha yüksektir.

Bazı durumlarda, kalan çözücü içeriğinin daha da azaltılması için, akış yukarıdaki iki sıyrıcı kabıyla seri olarak üçüncü bir sıyrıcı çalıştırılır.

Sıyrıcılardan sonra, akış yukarıdaki (sürekli) sıyırma işlemi ile kurutma/paketleme ekipmanı arasında bir tampon olarak yer alan kırıntı bulamaç tankı, aşağı akış yönündeki kurutma hatlarında kısa (<30 dakika) durmaların neden olduğu sıyrıcı kapanmasını önlemek için kullanılır. Kırıntı bulamaç tanklarındaki kırıntı derişimi tipik olarak ağırlıkça %5 - 10 aralığındadır. İkinci (veya üçüncü) sıyrıcıdan gelen kırıntı bulamacının flaşlanmasıyla kırıntı tanklarında üretilen buharlar, ya yoğunlaştırılır ve dekanterlere geri döndürülür ya da bir buhar jeti vasıtasıyla ikinci (veya üçüncü) sıyrıcıya püskürtülür.

8.2.5.2 Uçucu madde giderici ekstrüzyon

Buharla sıyırmaya alternatif bir teknik, uçucu madde giderici ekstrüzyon yoluyla çözücünün uzaklaştırılmasıdır. Bu teknik, yüksek erime indeksi ve yüksek yapışma eğilimi olan veya kolayca topaklanabilen kauçuk tipleri için kullanılır. Peletlenmiş ürünler, proses teçhizatında köprüleme gibi etkiler olmaksızın serbest akış eğiliminde olduklarından, pnömatik ve/veya otomatik katı malzeme taşıma sistemleri tarafından kolayca yönlendirilebilme avantajına sahiptir.

Harman tanklarını terk ettikten sonra, ön deriştireç kullanılarak öncelikle kauçuk çözeltilisinin ağırlıkça %15 - 30 aralığından ağırlıkça %50 - 85 aralığına ön deriştirilmesi gerçekleştirilir. Bu, flaşlanan çözücü buharlarının yoğunlaşmasıyla sonuçlanan, ön ısıtmayı takip eden flaş kabında flaşma yoluyla veya mekanik ön deriştireçler (örn. silecekli film buharlaştırıcıları) kullanılarak gerçekleştirilebilir.

Deriştirilen kauçuk çözeltilisi daha sonra artık çözücüyü ortadan kaldırmak için havalandırma delikleri olan bir ekstrüzyon cihazı tarafından işlenir. Ekstrüzyon cihazı kovanları, kızgın yağ veya buhar ceketleri vasıtasıyla ısıtılır. Çözücünün buharlaştırılması için gereken enerjinin bir kısmı, ekstrüzyon cihazında 'ısıtma bölgeleri' olarak adlandırılan bölgelerde üretilir. Bu bölgeler, yerel olarak ek sürtünme yaratan karşı yönde dönen burmaç elemanları ile donatılmıştır. Bu bölgeler aynı zamanda bir polimer conta vasıtasıyla farklı ekstrüzyon cihazı havalandırma deliklerini ayırmak için kullanılır, böylece buhar basıncında kademeli bir düşüş sağlanır. Kauçuk ekstrüzyon cihazı burmaç(lar)ından aşağı doğru hareket ettikçe basınç düşer ve çözücü yavaş yavaş çıkarılır.

Peletleme veya depolama (örn. bir mum) sırasında, peletlerin akış aşağısında yapışmasını önlemek üzere ekstrüzyon cihazındaki kauçuk eriyiğine bazı katkı maddeleri eklenir.

Ekstrüzyon cihazının ucunda, kauçuk, bir pafta içinden geçirilerek peletleştirilir. Peletler püskürtme suyla veya su altı peletleyiciler kullanılarak soğutulur. Bu şekilde peletlerin yapışması önlenir.

Kauçuk peletlerinin tipik kalıntı çözücü seviyeleri ağırlıkça %0,3'ün altındadır. Ekstrüzyon cihazının havalandırma kubbelerinden gelen çözücü buharları sıkıştırılır ve yoğunlaştırılır. Havalandırma kubbeleri neredeyse atmosferik basınç (ilk havalandırma) ile 60 mbar (son havalandırma) arasında çalışır.

Peletler bir döner kurutucu kullanılarak kurutulur ve daha sonra paketlenir veya geçici olarak silolarda depolanır.

8.2.5.3 Buharla sıyrılmış kauçuklar için suyun giderilmesi

Kırıntı bulamaç tanklarından ayrıldıktan sonra, suyu kauçuk kırıntılarından ayırmak için çeşitli teknikler kullanılır. İlk arıtma genellikle, delikli kovanlara sahip ekstrüzyon cihazları kullanılarak kauçuk bulamacının presle kurutulması, ardından ikinci bir ekstrüzyon cihazında mekanik ısıtma ve flaş kurutma ve son olarak bir titreşimli bant veya spiral asansör üzerinde sıcak havayla kurutma ve soğutmadan meydana gelir.

Kurutma işleminden sonra tipik uçucu madde içeriği ağırlıkça < %1'dir. Kauçuğun depolamada yapışmasını önlemek için ambalajlamadan önce kırıntılara ve pelet haline getirilmiş ürünlere bir bloklaşma önleme maddesi eklenir. Bu, mekanik harmanlama yoluyla gerçekleştirilir. Balyalanmış kauçuklar paketlenmeden önce polietilen filme sarılır.

8.2.5.4 Paketleme

Kullanılan paketleme seçenekleri, kauçuk son ürün formuna ve müşterinin sahasındaki taşıma kurulumlarına bağlıdır; bunlardan bazıları kutularda balya, kutularda kırıntı, paletlerde kağıt torbalarda kırıntı, büyük torbalarda kırıntı, kutuda peletler, dökme peletler olabilir.

Prosesin bu kısmı için de 'en iyi' olarak nitelendirilebilecek belli bir üretim tekniği yoktur, söz

konusu kauçuk ve son uygulama kombinasyonuna göre uyarlanırlar.

8.2.6 Tipik çözelti tesisleri için teknik parametreler

Tablo 8.3, tipik çözelti tesisleri için teknik parametreleri gösterir:

Tesis türü	Polibütadien tesisi	Çözelti SBR tesisi	Stiren blok kopolimer tesisi
Ürün tipi	Eşyanlılığı yüksek polibütadien, eşyanlılığı düşük polibütadien	SSBR, gerekli özelliklere bağlı olarak kesikli veya sürekli	Stiren bütadien ve stiren izopren termoplastik kauçuklar
Reaktör tipi ve boyutu	Seri halde sürekli karıştırımlı tank reaktörleri, 10 - 100 m ³	Seri halde sürekli karıştırımlı tank reaktörleri ve kesikli reaktörler, 10 - 100 m ³	Seri halde kesikli veya sürekli karıştırımlı tank reaktörleri, 10 - 50 m ³
Monomer ilavesi	Bütadien	Stiren ve bütadien eşzamanlı ilavesi	Ardışık
Kullanılan reaktör sayısı	10'a kadar	Proseslere bağlı olarak 10'a kadar	5'e kadar
Polimerizasyon basıncı	5 bara kadar	5 bara kadar	5 bara kadar
Polimerizasyon sıcaklığı ve sıcaklık kontrol sistemi	30 - 100 °C; harici buharlaştırıcılar, soğutma bobinleri, ısı değişimsiz	30 - 100 °C; harici buharlaştırıcıları baz alan kontrol sistemi, soğutma bobinleri, ısı değişimsiz	30 - 120 °C, 40 - 90 °C; harici buharlaştırıcılar, soğutma bobinleri, ısı değişimsiz
Katalizörler/başlatıcılar	Farklı proseslere bağlı olarak titanyum, neodimyum, kobaltı baz alan Ziegler-Natta katalizörleri veya n-bütil lityum gibi anyonik katalizörler	Çeşitli anyonik başlatıcılar (genellikle n-bütil lityum)	Genellikle n-bütil lityum veya s-bütil lityum gibi anyonik başlatıcılar
Yapı değiştiriciler	Değiştirici kullanılmamaktadır	Çeşitli eterler, örn. THF, TMEDA	Çeşitli eterler, örn. THF, TMEDA
Durdurucular	Su ve/veya yağ asitleri	Su ve/veya yağ asitleri	Su, yağ asitleri, alkoller, fenoller
Monomerin polimere dönüştürülmesi	% 95 - 99	% 95 - 99	% 95 - 99
Antioksidan	p-fenilendiamin türevleri, fenolik türleri, fosfit türleri	p-fenilendiamin türevleri, fenolik türleri, fosfit türleri	Fenolik türleri, fosfit türleri
Genişletici petrol	Yüksek düzeyde aromatik, işlenmiş damıtılmış aromatik özüt (TDAE), hafif özüt solvatu (MES)	Yüksek düzeyde aromatik, işlenmiş damıtılmış aromatik özüt (TDAE), hafif özüt solvatu (MES)	Parafinik ve naftenik yağlar
Reaktör hattı başına kapasite	Tipik olarak 30000 t/yıl	Tipik olarak 30000 t/yıl	Tipik olarak 30000 t/yıl

Tablo 8.3 Tipik çözelti tesisleri için teknik parametreler

8.3 Mevcut emisyon ve tüketim seviyeleri

Tablo 8.4'te sunulan veriler AB içindeki 16 tesisten bildirilmiştir ve gerçek emisyon seviyelerini vermektedir. Her bir işletilen tesis yerel izinlere tabidir.

Ton kauçuk üretimi başına veri	Min	Maks
Enerji ve su tüketimi:		
Buhar, (GJ)	9,0	21,6
Elektrik, (GJ)	1,3	2,7
Toplam su deşarjı, (m ³)	5,8	21,3
Proses suyu, (m ³)	0,05	7,0
Hava emisyonları:		
Toplam UOB, (kg)	0,31	30,3
Su arıtmasından deşarj:		
KOİ, (kg/t ürün)	0,43	1,25
Atık çıktısı:		
Kauçuk atığı, kg	1,2	5,8

Tablo 8.4. AB içindeki 16 tesisten bildirilen emisyon seviyeleri

9 POLİAMİDLER

[4, APME, 2004, 16, Stuttgart-University, 2000]

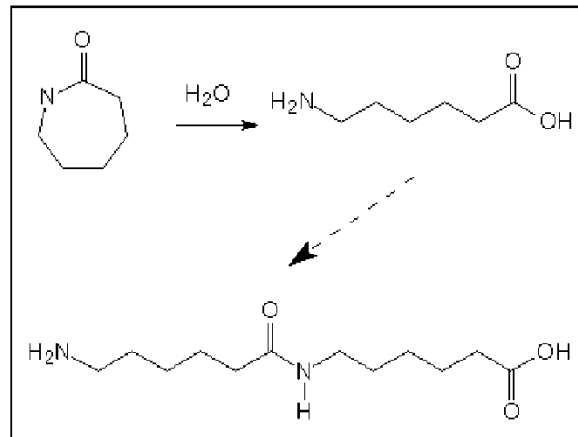
9.1 Genel bilgi

Poliamidler kimyasal olarak, son ürünlerin belirli kimyasal özelliklerini veren ve tekrarlayan fonksiyonel birim olarak bir karboksilik grubun bir amino grubu ile reaksiyona girmesiyle oluşan amid grubuna ($-\text{NH}-\text{CO}-$) sahip makromoleküler yapı ile karakterize edilir. Orijinal DuPont ticari markasından yola çıkarak genellikle "naylon" adıyla bilinen lineer poliamidler, ailenin en yaygın kategorisidir.

Genel olarak, amid grubunu oluşturma'nın iki farklı kimyasal yolu vardır. Bu nedenle lineer poliamidler iki gruba ayrılır:

- AB tipi.

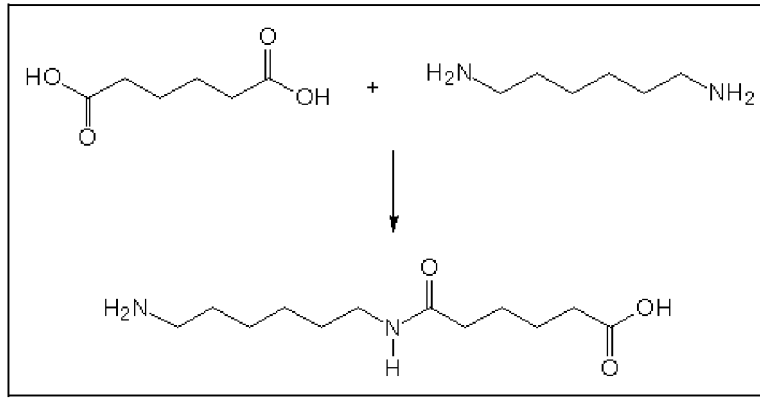
Bunlar, A'nın amino grubunu ve B'nin karboksilik grubunu gösterdiği ve her ikisinin de aynı monomer molekülünün parçası olduğu laktamların veya ω -amino asitlerin polimerizasyonu ile üretilir. Bu grubun en önemli ürünü poliamid 6'dır (PA 6) burada '6' orijinal monomerdeki (bu durumda 8-kaprolaktam) karbon atomlarının sayısını gösterir. Bu grubun diğer poliamidleri poliamid 11 ve poliamid 12'dir. 8-kaprolaktamın temel reaksiyonu, halka açımı ve poliadisiyonu Şekil 9.1'de gösterilmiştir.



Şekil 9.1: AB tipi poliamidlerin temel reaksiyonu

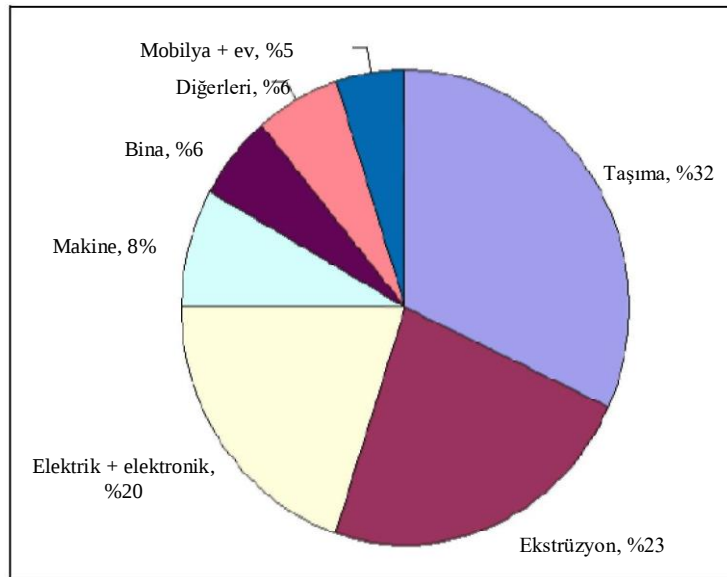
- AA-BB tipi.

AA-BB tipi poliamidler, AA ile ifade edilen bir diaminin ve BB ile ifade edilen dikarboksilik asidin polimerizasyonu ile üretilir. Poliamid 66, bu tipin en çok üretilen ürünüdür. Burada '66', diaminin iki amino grubu arasındaki 6 karbon atomunu ve dikarboksilik asidin 6 karbon atomunu ifade eder. Temel reaksiyon 1.6 - heksandiamin ve adipik asit, Şekil 9.2'de gösterilmektedir.



Şekil 9.2: AA-BB tipi poliamidlerin temel reaksiyonu

Naylonlar ilk sentetik yarı kristal plastikler, ilk sentetik lifler ve ilk mühendislik plastikleriydi. Günümüzde poliamidler çeşitli farklı uygulamalar için kullanılmaktadır; en önemlilerine genel bakış Şekil 9.3'te verilmiştir.



Şekil 9.3: Poliamidlerin ana uygulamaları

Poliamidler kolaylıkla kalıplanabilir. Sert ve kırılgan olup aşınmaya, büzölmeye ve ısıya karşı dayanıklıdır. Bazı poliamidler özellikle esnektir ve darbeye karşı dayanıklıdır. Poliamidler alkaliler, petrol ürünleri ve organik çözücüler tarafından bozulmaya karşı dayanıklıdır. Sıcak fenol, formaldehitler, ultraviyole ışık ve mineral asitler poliamidleri imha eder. Çoğu poliamid yangın durumunda kendiliğinden söndürür.

Poliamidin Batı Avrupa'da yedi şirket tarafından üretildiği bildirilmektedir. Genel olarak bakıldığında, Batı Avrupa poliamid endüstrisi 2002'de 1399 kiloton üretmiştir. 2000 – 2002 yıllarına ait üretim verilerinin özeti Tablo 9.1'de verilmektedir.

Yıl	2000	2001	2002
Üretim hacmi	1369 kt	1307 kt	1399 kt

Tablo 9.1: 2000 - 2002 arasında Batı Avrupa poliamid üretimi

9.2 Poliamid üretiminde uygulanan prosesler ve teknikler

9.2.1 Poliamid 6

Poliamid 6, hammaddenin (kaprolaktam) iyi mevcudiyeti, geniş uygulama yelpazesi ve üretimi, dönüştürülmesi ve geri dönüştürülmesinin kolay ve ekonomik olması nedeniyle en çok kullanılan poliamidler arasındadır.

9.2.1.1 Genel prosesler

Poliamid 6, hem kesikli hem de sürekli polimerizasyon yoluyla üretilebilir. Kesikli polimerizasyon tercihen geniş moleküler ağırlığa sahip, çoğunlukla bileşim sınıfları olan değişen polimer formülasyonları için kullanılır. Sürekli polimerizasyon reaktörleri – VK kolonları (Vereinfacht Kontinuierlich) – daha dar bir ürün karması yelpazesine ancak daha yüksek üretkenliğe sahiptir, bu nedenle tekstil veya endüstriyel lif üretimi için kullanılır. Sürekli prosesler, seri halde bir veya iki reaktör ile çalıştırılabilir.

Poliamid 6 üretimi için kullanılan ana proses adımları şunlardır:

9.2.1.1.1 Polimerizasyon

Kaprolaktam halkası su olduğunda açılır (hidroliz); lineer moleküller bir araya gelerek (poliadisyon), uzunluğu bir zincir sonlandırıcının (örn. asetik asit) mevcudiyeti ile belirlenen bir makromoleküler zincir üretir.

9.2.1.1.2 Kesme

Polimer eriyiği, silindirik granüller (talaşlar) vermek üzere delikli bir plakadan (düze) çekilir.

9.2.1.1.3 Özütleme

Poliadisyon reaksiyonunun denge durumu nedeniyle, kaprolaktamın PA 6'ya dönüşümü %89 – 90'dır, geri kalanı monomer ve oligomerlerdir. Bu oligomerlerin sıcak su özütlemesi ile uzaklaştırılması, diğer bir deyişle talaşları karşı akışlı demineralize su akışında 'yıkamak' gerekir.

9.2.1.1.4 Kurutma

Özütlemenin sonunda talaşlardaki nem (suyun %12 – 13'ü) sıcak azot akışı ile uzaklaştırılır; PA 6 oksijene karşı çok hassas olduğundan, azot saflığı çok yüksek olmalıdır.

9.2.1.1.5 Özüt suyu işleme

Yıkama suyu tarafından sıyrılan kaprolaktam ve oligomerler genellikle yeterli kalitede eşanjörlerde (deriştirme kolonları) suyun buharlaştırılmasıyla deriştirilerek proseste yeniden kullanılır. Özüt suyu ayrıca klasik depolimerizasyon ve laktam damıtma teknolojileri ile de arıtılabilir.

9.2.2 PA 6'nın sürekli polimerizasyonu

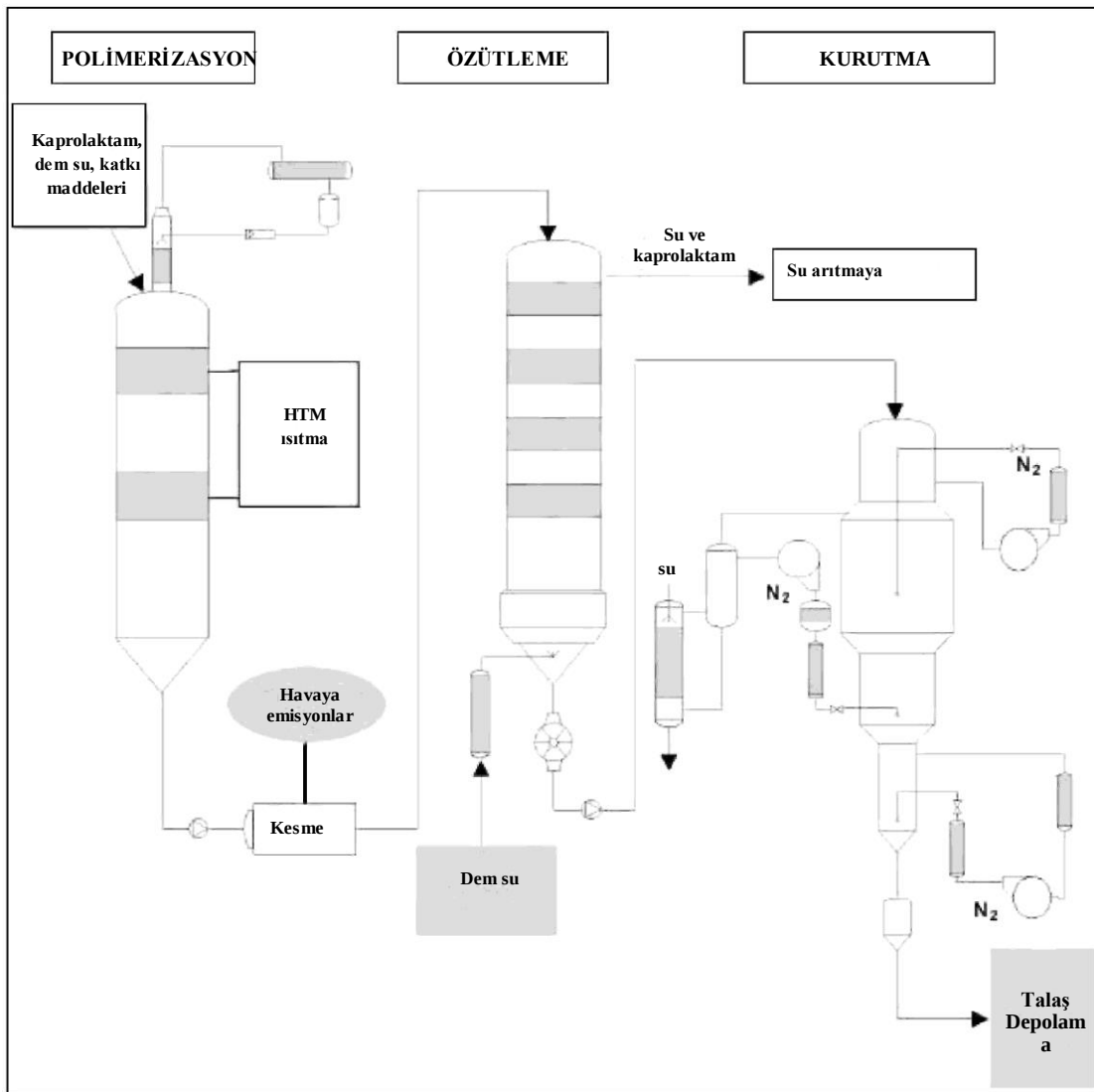
Hammaddeler (kaprolaktam, demineralize su, viskozite düzenleyici ve opaklaştırıcı) birlikte karıştırılır ve sürekli olarak bir reaktörün tepesine, polimerizasyon kolonuna beslenir.

300 °C'den daha düşük bir sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyon 15-20 saat sürer ve sıcaklık, reaktörü ısıtmak için diatermik yağ (ısı aktarım ortamı) kullanılarak sabit tutulur. Kaprolaktam çözeltisi reaktörün içinden aşağı kısımlara ve buluşma alanlarına doğru farklı sıcaklıklardan geçerek iner, ısıtılarak poliamid 6'ya polimerize olması sağlanır. Poliamid, bir düze vasıtasıyla kolonun altından dışarı alınır; hemen soğutulur ve bir kesme makinesi ile granüller halinde kesilir. Soğutma sırasında oluşan duman toplanır ve bir arıtma tesisine gönderilir.

Kaprolaktamın tamamı poliamide polimerize edilmediğinden, granüller bir özütleyicide karşı akışlımlı demineralize suyla yıkanır. Demineralize su, yıkamanın sonunda yüksek kaprolaktam derişimleri içerir ve bu nedenle, proste yeniden kullanılmak üzere hem kaprolaktamı hem de demineralize suyun kendisini geri kazanmak üzere bir deriştirme hattına gönderilir.

Yıkanan granüller, sıcak azot akışı içinde kurutuldukları son reaktöre girer. Son olarak kuru granüller pnömatik taşıma ile depolama silolarına gönderilir.

Şekil 9.4, prosesin basitleştirilmiş bir akış diyagramını göstermektedir.



Şekil 9.4: Sürekli PA 6 prosesinin akış şeması

9.2.1.3 PA 6'nın süreksiz polimerizasyonu

Hammaddeler (kaprolaktam, demineralize su vb.) homojenizatörde karıştırılır. Karıştırılan parti daha sonra, sıcaklığın (250 - 270 °C) ve basıncın gerekli ürün özelliklerine sahip bir polimer elde etmek için düzenlendiği bir otoklav reaktörüne aktarılır.

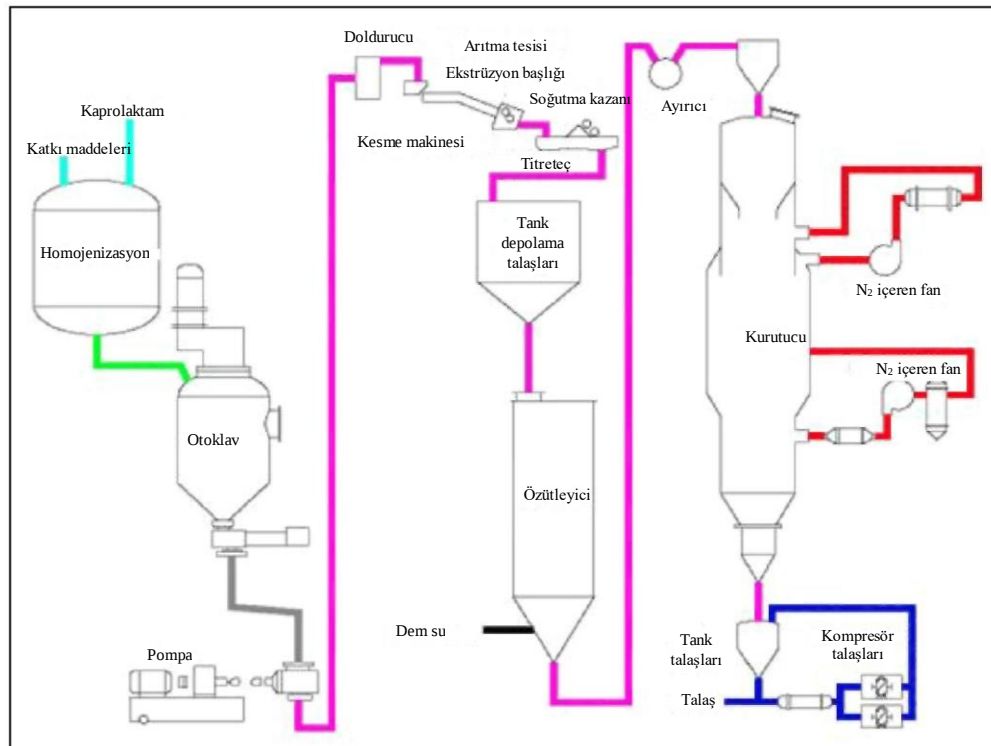
Ürün gerekli şartları karşıladığında reaksiyon durdurulur, azot reaktöre girer ve polimer bir ekstrüzyon tankına aktarılır. Eritilmiş polimer, bir düzeden kordonlar halinde çekilir, su banyosunda soğutulur ve talaşlar halinde kesilir.

Bu aşamada oluşan duman toplanır ve yeterli bir arıtma tesisine gönderilir.

Kaprolaktamın tamamı poliamide polimerize edilmediğinden, granüller bir özütleyicide demineralize suyun karşı akışımında yıkanır. Demineralize su, yıkamanın sonunda yüksek kaprolaktam derişimleri içerir ve bu nedenle, proste yeniden kullanılmak üzere hem kaprolaktamı hem de demineralize suyun kendisini geri kazanmak üzere bir derişirme hattına gönderilir.

Yıkanan granüller, sıcak azot akışı içinde kurutuldukları son reaktöre girer. Son olarak kuru granüller pnömatik taşıma ile depolama silolarına gönderilir.

Şekil 9.5, sürecin basitleştirilmiş bir akış diyagramını göstermektedir.



Şekil 9.5: Süreksiz PA 6 prosesinin akış şeması

9.2.2 Poliamid 66

9.2.2.1 Genel prosesler

Belirli uygulamalar için diğer poliamid türleri de dünya pazarında bir yere kadar önem kazanmış olsa da, poliamid 6 ve poliamid 66 hala dünya poliamid üretiminin %90'ından fazlasını temsil etmektedir.

Poliamid 66'nın üretimi için ana hammadde, AH tuzu, 66 tuzu veya naylon tuzu olarak da adlandırılan, 1.6 heksametilendiamin ve 1.6 heksandikarboksilik asidin (adipik asit) reaksiyonu ile elde edilen organik tuzun sulu bir çözeltisidir.

Naylon tuzu, %52 - 53 derişimde homojen bir çözelti olarak hazırlanır. Ürün oksijene duyarlıdır ve azot atmosferi altında depolama tanklarında muhafaza edilir.

Poliamid 66, çözelti içinde naylon tuzu monomerinin polimerizasyonu ile üretilir. Poliamid 66'nın içinde bulunduğu ürün grupları (tekstil ürünleri, halılar, endüstriyel lifler, mühendislik reçineleri vb.) dahilinde, ilave işlemlere (eğirme, birleştirme, vb.) ve son ürünün spesifik uygulamasına bağlı olan özelliklere sahip farklı polimer sınıfları üretilebilir.

Genel olarak PA 66 iki farklı prosesle üretilebilir:

- sürekli polimerizasyon
- kesikli polimerizasyon.

Molar kütlesi yüksek bir polimer elde etmek için ek bir adım gereklidir:

- polimerizasyon sonrası katı hal.

9.2.2.2 PA 66'nın sürekli polimerizasyonu

Reaktöre sürekli olarak bir naylon tuzu çözeltisi beslenir ve proses adımları dizisi boyunca sürekli olarak poliamid 66'ya dönüştürülür. Sürekli proses, aynı tip polimerin dökme miktarlarında üretilmesi için daha uygundur, örneğin poliamid 66 standart (orta viskoziteli tip) veya iplikler için poliamid 66. Poliamid filament, doğrudan polimerizasyon tesisine bağlı olan bir sürekli eriyik eğirme tesisinde elde edilebilir.

Yüzde 52 derişimde ve 65 °C sıcaklıkta depolama tankından gelen naylon tuz, çözeltinin yaklaşık 110 °C'ye ısıtılmasıyla suyun bir kısmının buharlaştırılarak tuz derişiminin %72'ye çıkarıldığı bir birinci deriştirme aşamasına pompalanır. Deriştireçten çıkan su buharı yoğunlaştırılır ve su kondensatı bir tankta toplanır.

Ardından tuz çözeltisi, polimerizasyon reaktörüne girmeden önce çözeltinin sıcaklığını 212 °C'ye yükselten bir dizi ön ısıtıcıdan geçmek üzere pompalanır. Bu, yaklaşık 18 barlık basınçta çalışan, farklı bölgelere (genellikle üç adet) bölünmüş, 212 ila 250 °C arasında farklı sıcaklık seviyelerine ısıtılmış bir borudur.

Reaksiyon borusundan geçiş sırasında iki monomer bileşeni arasında yoğunlaşma başlar ve naylon tuzu aşamalı olarak poliamid 66 ve suya dönüştürülür. Ön polimere dönüşümü arttırmak için su reaktörden buhar olarak çıkarılır, bu da ek ilaveyle telafi edilmesi gereken bir miktar heksametilendiamin sıyrılmasına neden olur.

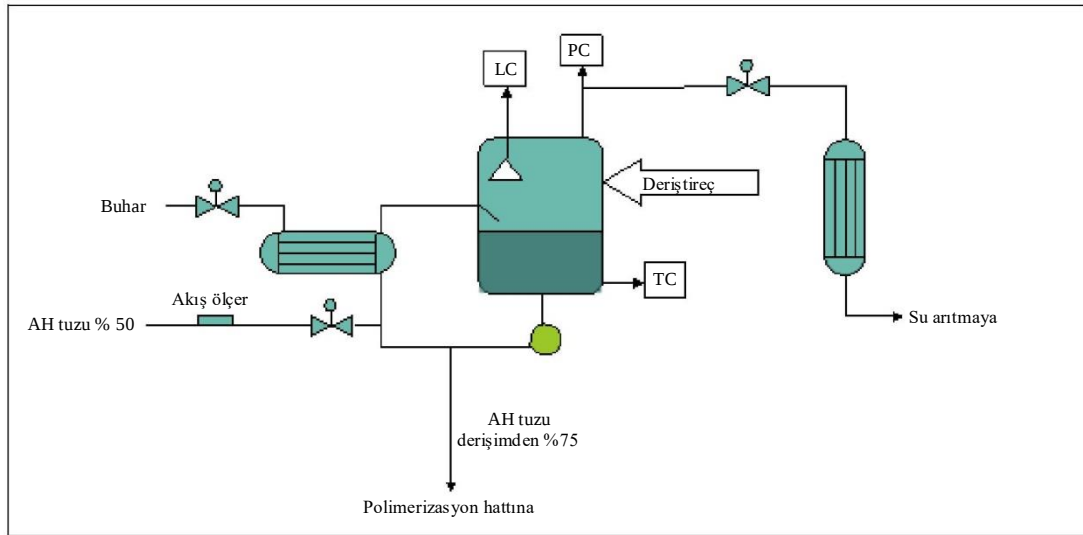
Su tahliye süreci ve polimerizasyon seviyesi, ayarlanan sıcaklık ve basınç değeri parametrelerinin kontrolü altındadır. Reaktörün çıkışında, polimer akımı bir flaşlayıcıda basınçsız hale getirilir. Bu teçhizatda sıcaklık 280 °C'ye yükselir ve basınç 1 bar'a düşer. Üretilen buhar, bir siklon veya başka bir uygun cihaz içinde polimerden ayrılır ve soğutma suyu ile yoğunlaştırılır.

İstenen nihai viskozite, polimer eriyiği akışının 285 °C sıcaklıkta, kalıntı suyun ortadan kaldırdığı ve poliamidin doğru ortalama molekül ağırlığının sağlandığı bitiriciden geçirilmesiyle elde edilir.

Filamentler halinde doğrudan eğirmenin mevcut olmadığı durumlarda, polimer bir düze vasıtasıyla, derhal suda soğutulmak ve kesme makinesi kullanılarak granüllere dönüştürülmek üzere şeritler halinde çekilir. Yaş polimer granülleri bir ara depoda toplanır ve daha sonra poliamid 66'nın nihayetinde azot akışı altında kurutulduğu kurutma ünitelerine gönderilir. Kurutulan granüller pnömatik konveyörlerle depolama silolarına taşınır.

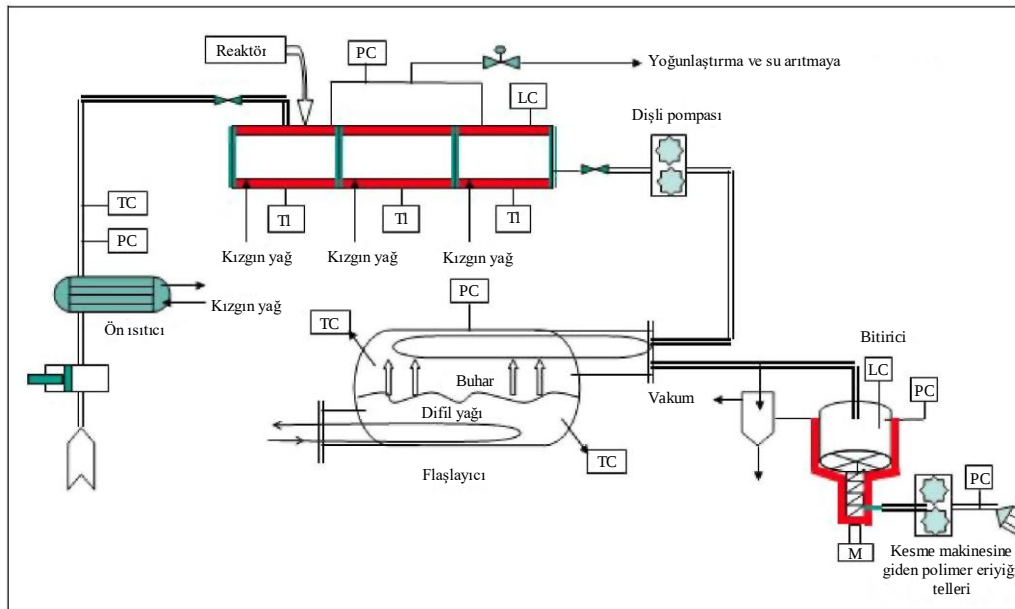
Polimerizasyon prosesinin farklı adımlarında oluşan su kondensatı tümüyle bir tankta toplanır ve ana atık su toplama tankına aktarılır. Proses kondensat tanklarının tüm havalandırması, yıkayıcı yoluyla havayı soluyan ve suyla ek temizlemesi yapılan bir ana havalandırma toplayıcıya yönlendirilir.

Şekil 9.6, Şekil 9.7'de gösterilen polimerizasyon prosesinden önceki tuz derişimi prosesinin basitleştirilmiş bir akış diyagramını göstermektedir.



(LC = düzey denetimi, PC = basınç denetimi, TC = sıcaklık denetimi)

Şekil 9.6: PA 66 üretimi için tuz deriştirme prosesinin akış şeması



(LC = düzey denetimi, PC = basınç denetimi, TC = sıcaklık denetimi)

Şekil 9.7: Sürekli PA 66 prosesinin akış şeması

9.2.2.3 PA 66'nın kesikli polimerizasyonu

Parti polimerizasyonu, monomeri kademeli olarak polimere dönüştürmek için zaman ve basınç parametrelerinin dikkatlice ayarlandığı, artan sıcaklık seviyelerinde bir faz döngüsü üzerinde çalışan otoklav reaktörlerinde gerçekleştirilir. Tesis, farklı otoklavların sıralarını optimize etmek ve üretime daha iyi bir süreklilik sağlamak üzere tasarlanır. Her bir kesikli işlem başına üretilen düşük ürün miktarı ve daha yüksek işlem esnekliği, kesikli işlemi özel poliamidlerin üretimi için uygun hale getirir. Kesikli polimerizasyon, naylon tuzu ile birlikte ham madde olarak kısmen kaprolaktam kullanımıyla poliamid 66 ve poliamid 6 kopolimerlerinin üretilmesi için de uygundur.

Yüzde 52 - 53 derişimde naylon tuzun su çözeltisi, poliamid 66'nın kesikli polimerizasyonu için ana ham maddedir. İşlemin türü ve nihai polimer özellikleri nedeniyle, diğer bazı kimyasallar ve katkı maddeleri (köpük önleyici maddeler, molekül ağırlığı düzenleyicileri, yağlayıcılar, parlaticı maddeler vb. dahil) polimerizasyon başlamadan önce kontrollü miktarlarda eklenir. Bu katkı maddelerinin bazılarının niteliği ve miktarı, özellikle polimerin nihai viskozitesinin sabitliğinden sorumlu olan molekül ağırlığı düzenleyicisi (bir monokarboksilik asit) için nihai poliamid 66'nın uygulamasına bağlıdır.

Kesikli polimerizasyon otoklavlarda gerçekleştirilir. Burada, depolama tankından aktarılan naylon tuz çözeltisi, farklı sıcaklık ve basınçlarda işlenir. Çalışma döngüsünün sırası, önce çözeltinin fazla suyunun bir kısmını buharlaştırmak üzere ayarlanır (örn. %70'lik bir derişime kadar). Ardından, sürekli ısı beslemesinin bir sonucu olarak, sıcaklık yavaş yavaş yükselir ve bu da basıncın da artmasına neden olur. Bu koşullar altında polikondenzasyon başlar. Reaksiyonun ilerlemesine izin vermek için, su, sabit basıncı koruyan bir kontrol vanası ile reaktörden buhar halinde boşaltılır. Kütlenin sıcaklığı yaklaşık 275 °C'ye ulaştığında, basınç kademeli olarak atmosfer basıncına düşürülür. Basıncısızlaştırma hızı kritik bir parametredir ve tamamen özel yazılımın kontrolü altındadır.

Bu aşamada, polimerin bitirme süresi boyunca kararlı durumda tutulmasıyla, nihayetinde poliamidin istenen viskozitesine ulaşılır. Son işlem sırasındaki basınç, prosese ve katalizörlerin mevcudiyetine bağlı olarak biraz atmosferik üstü veya vakum altıdır. Daha sonra otoklav basınçlandırılır ve eriyik ürün, derhal su içinde soğutulmak ve granüller halinde kesilmek üzere bir düzeden ip şeklinde çekilir.

Modern bir tesiste, döngünün tüm proses parametreleri ve üretim hatlarının tümü, bir DCS'nin (dağıtılmış kontrol sistemi) kontrolü ve denetimi altındadır.

Sudan ayrılan granüller geçici olarak depolanır ve polimerin tipine bağlı olarak pnömatik konveyörlerle farklı son işlemlere gönderilir. Bunlar, poliamid 66'nın belirli bir nihai nem değerine kadar kurutulmasını ve katı hal olarak polimerizasyon sonrası işlemi içerebilir. Bu son işlem, özel uygulamalar için yüksek viskoziteli poliamid 66 üretmek üzere ortalama moleküler ağırlığı arttırmak amacıyla kullanılabilir. Bu işlemlerin her ikisi de hem kesikli hem sürekli modda gerçekleştirilebilir, ancak her halükarda polimerin bozulmasını önlemek için oksijenin hariç tutulması gerekir. Sürekli proseste, üretilen az miktarda su için bir taşıyıcı olarak azot akışı, vakum kullanımının yerini alabilir.

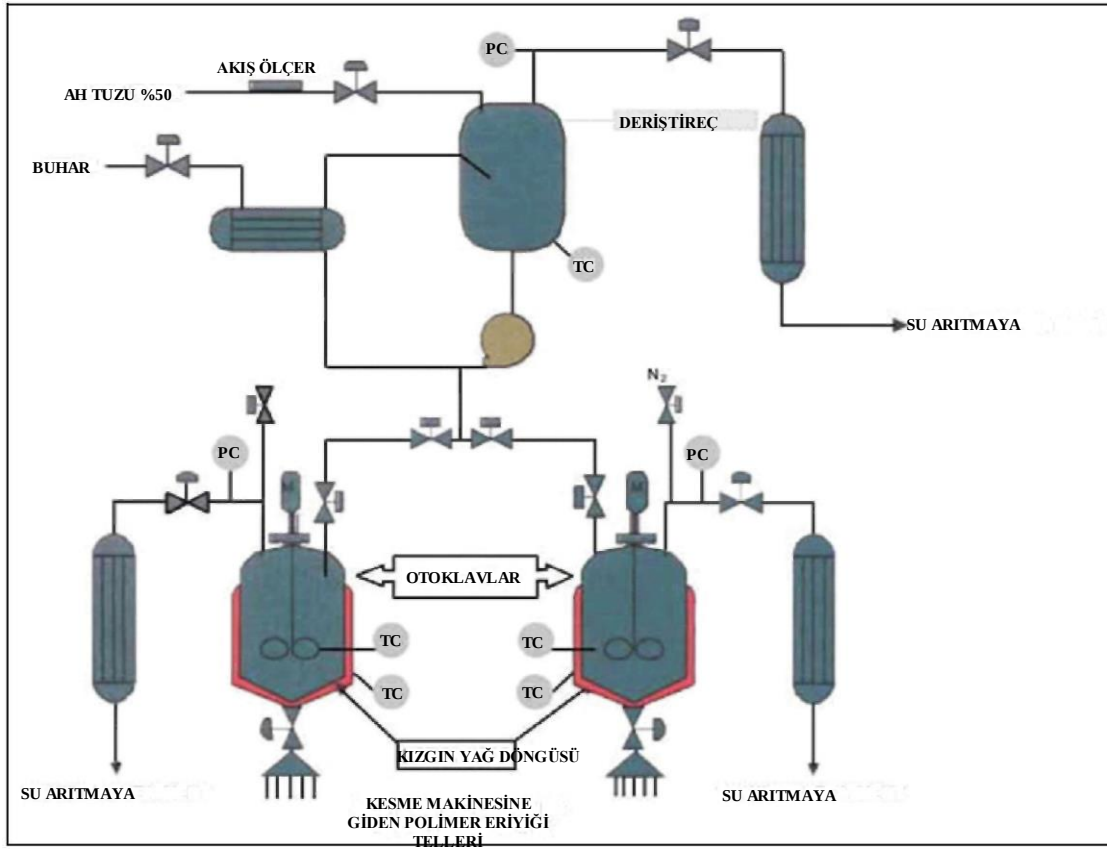
Farklı nihai poliamid 66 sınıflarının granülleri, pnömatik konveyörler vasıtasıyla depolama silolarına gönderilir.

Polimerizasyon döngüsü sırasında otoklavdan püskürtülen tüm su buharı yoğunlaştırılır ve bir servis tankında toplanır. Bu su, atık su sistemine gönderilmeden önce doğru şekilde homojenleştirilmek üzere ana atık su depolama tankına gönderilir.

Otoklavların doldurulması, azotla yıkanması ve basınçsızlaştırılması sırasında gaz emisyonlarının gerçekleşmesi olağandır. Bu emisyonlar, proses suyu kondensat sisteminin havalandırmaları ve çalışma yerinin belirli bazı noktalarındaki diğer emisyonlarla birlikte, bir baca yoluyla havaya salınmadan önce birlikte bir yıkayıcıda yıkanır.

Yıkama suyundaki kirleticilerin düzeyi kontrollü bir derişimde tutulur ve su devresinin bir kısmı tatlı su ile temizlenir. Su tahliyesi, ana atık su akışına katılır.

Şekil 9.8, sürecin basitleştirilmiş bir akış diyagramını göstermektedir.



(PC = basınç denetimi, TC = sıcaklık denetimi)

Şekil 9.8: Kesikli PA 66 polikondenzasyon prosesinin akış şeması

9.2.3 Eğirme teknikleri

9.2.3.1 Genel prosesler

Poliamidlerin en yaygın kullanımı, farklı uygulamalara yönelik iplik ve lif üretimidir:

- tekstil lifleri, tekstil sektöründe kullanılan sürekli lifler
- endüstriyel lifler, teknik uygulamalar için kullanılan sürekli lifler
- tekstil döşeme ve giyim için kullanılan kesikli lifler
- tekstil döşeme için dökme sürekli filament lifleri (BCF lifleri).

Poliamidlerin eğrilmesindeki ana adımlar şunlardır:

9.2.3.1.1 Depolama ve polimerizasyon sonrası

Poliamid granüller, etkisiz atmosferde, yani yüksek saflıkta azot ile etkisizleştirilmiş silolarda depolanmalıdır. Poliamid 6, polimerizasyon işleminden çıktığı gibi eğirme işleminde kullanılabilirken, poliamid 66 normalde son ürün gereksinimine göre viskozitesini %10 - 20 oranında artırmak üzere kurutulur (yüksek mukavemetli iplik için daha yüksek viskozite gereklidir).

9.2.3.1.2 Eğirme

Poliamid talaşları özel teçhizatta yaklaşık 300 °C'de eritilir ve daha sonra ısıtılan bir borudan eriyik bükümlerinin ipliği ürettiği eğirme başlıklarına gönderilir. Her iplik, aynı düzeden gelen farklı sayıda filamentten oluşur. Bu, son ürüne belirli özellikler verir.

İpliğin boyutu genellikle denye cinsinden belirlenir (9000 metre ipliğin gram cinsinden ağırlığı); düşük denyeler (<100) genellikle tekstil iplikleri, daha yüksek denyeler (binlere kadar) ise BCF ve teknik iplikler için karakteristiktir.

9.2.3.1.3 Çekim ve sarma

İplik, şartlandırılmış hava ile soğutulduktan sonra gerekli özelliklere ulaşmak için farklı işlemlere tabi tutulur:

- her bir tek ipliğin filamentini dolaştırmak için sıkıştırılmış hava ile karışım
- antistatik ve antibakteriyel özellikler kazandırmak için kimyasallarla bitirme işlemi
- gerekli mekanik özelliklere ulaşmak için termal-mekanik çekim/dokulandırma/termal fiksaj.

İplik normalde bobinlere sarılır, ancak aynı zamanda kesilebilir ve balyalanabilir (esnek lifler).

9.2.3.2 Tekstil ipliklerinin işlenmesi

Poliamid lifleri, normalde peletler (talaşlar) şeklinde tedarik edilen polimerin eritilmesi ve eğrilmesiyle üretilir.

Poliamid granüller, eritildikleri bir karıştırıcıya (ekstrüzyon cihazı) beslenir. Bazı proseslerde, polimer eriyiği doğrudan polimerizasyondan (doğrudan eğirme) veya poliamid 66 durumunda polimerizasyon sonrası işleminden gelir.

Poliamid, ısıtılmış borular vasıtasıyla eğirme başlıklarına pompalanır ve burada, düzeler vasıtasıyla döndürülür; düzenin kılcal damarlarının her birindeki akış, ölçüm pompaları ile düzenlenir. Filamentler hemen hava ile soğutulur ve bir veya daha fazla iplik hattı üretmek için bir araya getirilir. Soğutma sırasında oluşan duman toplanır ve bir arıtma tesisine gönderilir.

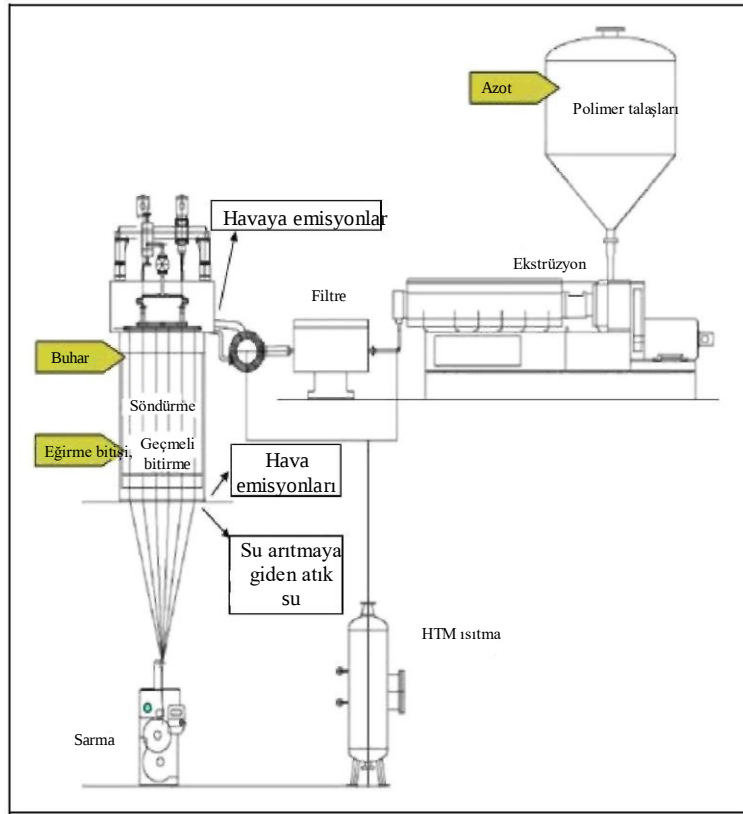
İplik hatları basınçlı hava ile dolaştırılır ve daha sonra ipliğe gerekli fiziksel özellikleri veren özel kimyasallarla (eğirme bitişi) yağlanır. Bu bölümde bir arıtma tesisine gönderilen bazı atık sular ve dumanlar üretilir.

Son olarak, iplikler özel teçhizat (alma) üzerinde yüksek hızda (6000 m/dk'ya kadar) sarılır ve 10 - 20 kg ağırlığında bobinler üretilir. Bazı özel teknolojiler (FOY, FDY), ipliği sarmadan önce uygun rulolar üzerinde bir çekme aşaması gerektirir.

Bobinler daha sonra sıralanır ve karton kutular içinde paketlenir veya paletler üzerinde sıralar halinde paketlenir.

Tüm proses alanları klimalıdır.

Şekil 9.9, sürecin basitleştirilmiş bir akış diyagramını göstermektedir.



Şekil 9.9: Tekstil iplikleri için eğirme prosesinin akış şeması

9.2.3.3 Teknik ipliklerin işlenmesi

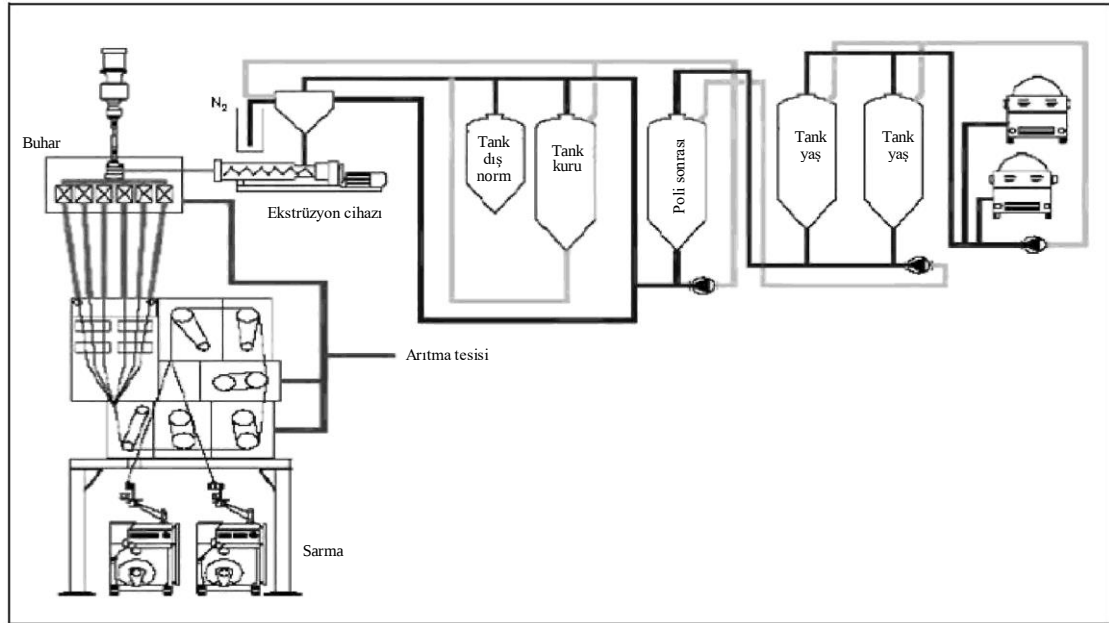
Teknik ipliklerin üretimindeki temel fark, ipliğe daha yüksek mukavemet kazandırmak için gerekli olan sarım öncesi çoklu çekme aşamasıdır. Eritme ve eğirme aşamaları, tekstil ipliklerinde olduğu gibi tarif edilmektedir.

İplik daha sonra dört haddehanede (gode) çekilir; sıcak gode, toplanması ve arıtma tesisine gönderilmesi gereken bazı dumanlara neden olur.

Son olarak, iplikler özel teçhizat (alma) üzerinde yüksek hızda sarılır ve bobinler üretilir. Bobinler daha sonra sıralanır ve karton kutular içinde paketlenir veya paletler üzerinde sıralar halinde paketlenir.

Tüm proses alanları klimalıdır.

Şekil 9.10, sürecin basitleştirilmiş bir akış diyagramını göstermektedir.



Şekil 9.10: Teknik iplikler için eğirme prosesinin akış şeması

9.2.3.4 Kesikli liflerin işlenmesi

Eritme ve eğirme aşamaları, tekstil ipliklerinde olduğu gibi tarif edilebilir.

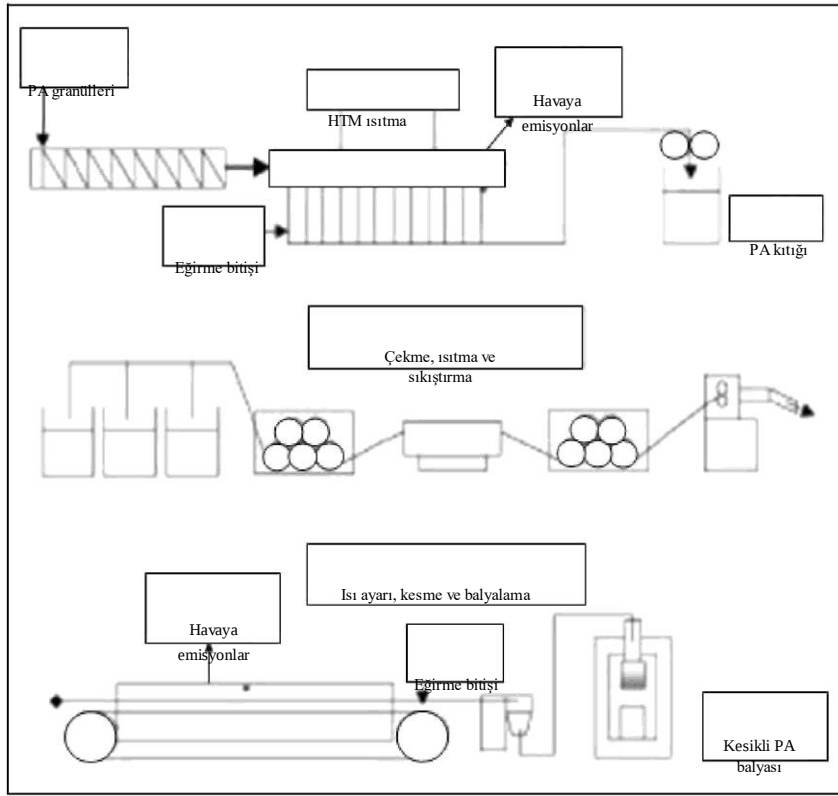
Eğirme bitirme işlemi, büküm alma duvarında gerçekleştirilir ve ardından filamentler, saptırıcı silindirlere geçirilerek tek bir kütük halinde birleştirilir. Kütük bir çekme ünitesi tarafından, kütüğü bir tokmağın altına getirilmek üzere kutulara yerleştiren bir ayçiçeği ünitesine taşınır.

Belirli sayıda kutunun kütükleri birleştirilir ve sıcak veya soğuk godelerle donatılmış bir dizi çekme standına beslenir. İki çekme sehpa arasında, kütük buharla ısıtılabilir.

Ardından, kütük mekanik olarak kıvrılır ve ısıyla sabitlenir. Isılı sabitleyicide oluşan dumanlar toplanır ve uygun bir arıtma tesisine gönderilir.

Son olarak, kütük yağ ile bitirilir ve bir döner kesme makinesi ile kesilir. Kesilen lifler, bir toplama tüneline düşerek buradan mekanik veya pnömatik yolla balya makinesine taşınırlar.

Şekil 9.11, sürecin basitleştirilmiş bir akış diyagramını göstermektedir.



Şekil 9.11: Kesikli liflerin işlenmesinin akış şeması

9.2.3.5 BCF ipliklerinin işlenmesi

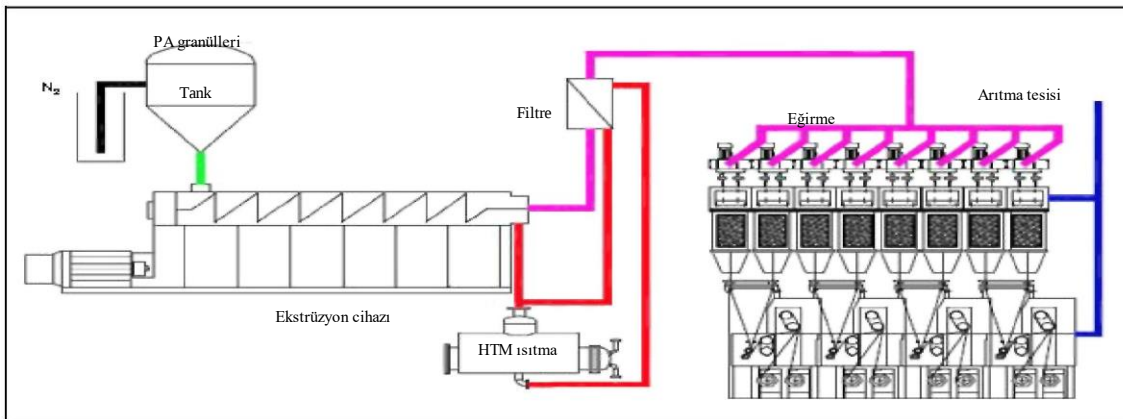
BCF (yığın sürekli filament), tek adımda sürekli eğirme, çekme ve dokulandırmayı içeren işlem ile elde edilen ipliği ifade eder. Son ürün, ismini veren cüsseli bir görünüme sahiptir.

Eritme ve eğirme aşamaları, tekstil ipliklerinde olduğu gibi tarif edilebilir (Bölüm 9.2.3.2).

Son olarak, iplikler özel teçhizat (alma) üzerinde yüksek hızda sarılır ve bobinler üretilir. Bobinler daha sonra sıralanır ve karton kutular içinde paketlenir veya paletler üzerinde sıralar halinde paketlenir.

Tüm proses alanları klimalıdır.

Şekil 9.12, sürecin basitleştirilmiş bir akış diyagramını göstermektedir.



Şekil 9.12: BCF ipliklerinin işlenmesine ilişkin akış şeması

9.3 Mevcut emisyon ve tüketim seviyeleri

[4, APME, 2004], [28, İtalya, 2004]

9.3.1 Poliamid üretimi

Üretim süreçlerinden kaynaklanan emisyonlar ve tüketimler Tablo 9.3, Tablo 9.5, Tablo 9.6, Tablo 9.7 ve Tablo 9.8'de özetlenmiştir.

9.3.2 Poliamidlerin eğrilmesi

Eğirme süreçlerinden kaynaklanan emisyonlar ve tüketimler Tablo 9.4, Tablo 9.9, Tablo 9.10'da özetlenmiştir.

9.3.3 Poliamid proseslerinde potansiyel kirlilik kaynakları

Genellikle kesikli işlemlerin çevre üzerindeki etkisi, her bir üretimin başlatma ve kapatma prosedürleri nedeniyle daha yüksektir.

9.3.3.1 Enerji

Prosesler, eğirme işlemlerinde ısıtma, havalandırma ve iklimlendirme sistemi (HVAC) için soğuk suyun yanı sıra hem elektrik enerjisi hem termal enerji, buhar ve ısı aktarım ortamı (HTM) gerektirir. Bir kojenerasyon tesisinin kurulumu, enerji kullanımının optimizasyonunu sağlayabilir, ancak üretim sahasından çıkan gaz emisyonlarının miktarını etkiler.

9.3.3.2 Su

Genellikle, soğutma için büyük miktarlarda su gerekir. Tercihen nehirlerden veya kuyulardan gelen ve daha sonra daha yüksek sıcaklıkta boşaltılan tatlı su kullanılır; yeterli su yoksa daha yüksek enerji tüketimine yol açan bir kapalı devre sistemin (soğutma kuleleri) kurulması gerekir. Alıcı yüzey suyuna ısı aktarımını azaltmak için kapalı soğutma devresi sistemlerine de sıklıkla ihtiyaç duyulur.

9.3.3.3 Atık su

PA6 üretiminde, polimerizasyonda kullanılan su çoğunlukla geri dönüştürülür. Yalnızca küçük miktarların deşarj edilmesi ve taze demineralize su ile yeniden bir araya getirilmesi gerekir. Kirleticiler esas olarak kaprolaktam (su içeriğinin $< 0,1\%$), diamin, dikarboksilik asit, sodyum hidroksit ve hidroklorik asittir, bunların son ikisi mineralsizleştirme teçhizatından gelir. Özel polimerler söz konusu olduğunda eser miktarda katkı maddesi bulunması mümkündür. Ayrıca gaz emisyonu azaltma teçhizatından da atık su gelir. Eğirme proseslerinde bu, bulaşık suyun ana kaynağıdır. Kirleticiler biyolojik atık su arıtımı için uygundur, ancak bu süreç hem biyoenitrifikasyon hem de biyodenitrifikasyon ile tam olarak entegre edilmelidir.

PA66 imalatında, her ikisi de buhar olarak salınan polimerizasyon işleminde üretilen reaksiyon suyu ile monomerin çözelti suyu (yaklaşık 1,2 t/t naylon tuzu), bazı organik (esas olarak heksametilendiamin ve siklopentanon) ve inorganik (esas olarak heksametilendiamin ve siklopentanon) bileşikler (çoğunlukla amonyak) taşıyabilir. Özel polimerler veya kopolimer 66/6 durumunda, kirleticiler uçucu katkı maddeleri içerebilir. Bulaşkanların miktarı, yalnızca proses parametrelerine değil, aynı zamanda kullanılan teknolojiye ve tesisin yerleşim planına da bağlıdır. Ek olarak, salınan gazın suyla yıkanmasının mevcut olduğu yerlerde küçük miktarlarda atık su üretilir. Periyodik teçhizat temizleme işlemleri, süresiz olarak ek atık su üretebilir [46, TWGComments, 2005].

Her iki durumda da kirleticiler biyolojik atık su arıtımı için uygundur, ancak bu süreç hem biyoenitrifikasyon hem de biyodenitrifikasyon ile tam olarak entegre edilmelidir.

Atık su biyolojik arıtma ve membranlı filtrelemeden sonra da geri dönüştürülebilir [www.dupont.zenit.de].

Tablo 9.2, poliamidlerin imalatından kaynaklanan atık su verilerini göstermektedir.

	Atık su m ³ /t PA
PA 66	1,5 – 3
PA 6	1 – 3

Tablo 9.2: Poliamid üretiminden kaynaklanan atık su verileri
[36, Retzlaff, 1993]

9.3.3.4 Gaz halindeki emisyonlar

PA6 için ana emisyon kesme bölümünde meydana gelir; dumanlar, yıkama kulelerinde kolayca giderilebilen kaprolaktam içerir. Hidrolik contalar sayesinde havaya diğer emisyonlar önlenir. Eğirme proseslerinde, püskürtme düzesinin çıkışında ve karıştırma/çekme/dokulandırma/termik fiksaj sırasında dumanlar oluşur. İlk emisyon esas olarak yıkama kulelerinde kolayca çıkarılabilen kaprolaktam içerir, ikinci emisyon ise filtreler, elektrostatik çöktürücüler veya sulu yıkayıcılarla mekanik olarak çıkarılabilen bitirme yağı sisini içerir.

HTM emisyonlarının normalde aktif karbon ile filtrelenmesi gerekir. HTM ve buhar kazanları tarafından yayılan yanma dumanları da dikkate alınmalıdır.

PA66 için, ana havaya emisyon kaynakları şunlardır: [46, TWGComments, 2005]:

- proses kondensatı devresindeki tüm gaz kaçırma
- poliamidin kurutulmasında ve teçhizatın etkisizleştirilmesinde kullanılan azot
- diyatermik yağ devresinin ısıtıcılarından üretilen yanma dumanları
- kesmeden sonra poliamid 66'nın ön kurutması ve granüllerin depolama silolarına pnömatik taşınması için kullanılan hava.

9.3.3.5 Atık

Poliamid 6 artıkları genellikle bileştirme için geri dönüştürülür; sadece küçük bir (kirli) miktar atık sahasına gider. Tehlikeli atık esas olarak planlı bakım sırasında üretilir (uzun inaktivite süresinin ardından başlatmadan önce reaktörü temizlemek için kullanılan çözücü). Diğer atıklar, demineralizasyon teçhizatından gelen kullanılmış reçineler ve biyolojik atık su arıtma tesisinden gelen çamurdur. Hem ana hammadde (kaprolaktam) hem de polimer talaşların çoğu tankerlerle taşındığından ambalaj malzemeleri az miktarda kullanılmaktadır.

9.3.3.6 Gürültü

Polimerizasyon prosesindeki ana gürültü kaynakları, poliamid talaşların kesilmesi, azot fanları ve polimer talaşların pnömatik taşınmasının yanı sıra soğutma kulesi ve elektrik santralidir. Eğirme işlemlerinde, diğer kaynaklar (sarma ve ekstrüzyon makineleri) genellikle kapalı binalarda kurulduğundan, dış gürültünün ana nedeni HVAC teçhizatıdır.

		PA 6				PA 66			
		Sürekli proses		Kesikli proses		Sürekli proses		Kesikli proses	
		Min.	Maks.	Min.	Maks.	Min.	Maks.	Min.	Maks.
Tüketim									
Toplam enerji	MJ/ton	6500	7000	9500	10000	5700	7500	5050	7250
Su	ton/ton	19	25	7	7	130	150	140	160
Kaprolaktam	ton/ton	1	1	1					
AH tuzu	ton/ton					1,162	1,163	1,165	1,167
Emisyonlar									
Havaya kaprolaktam	g/ton	6	10	10	20				
Havaya UOB	g/ton					10	30	15	40
HTM	g/ton	30	35	0	0				
AAT öncesi KOİ	g/ton	4300	5700	5000	6000	4500	6000	5300	7300
Atık									
Polimer atığı	kg/ton	0	0	5	5	0	0,1	0	0,2
Tehlikeli atık	kg/ton	0,2	0,5	0	0	0,2	0,5	0,2	0,5
Diğer atıklar	kg/ton	3	3,5	15	20	3	3,5	15	20
Gürültü									
Tesiste gürültü	dB					60	65	60	65
Tesis sınırında gürültü	dB		65	50	60	50	55	50	55

Tablo 9.3: Poliamid üretim süreçlerinden kaynaklanan emisyonlar ve tüketimler
[28, İtalya, 2004]

		Tekstil lifleri				Endüstriyel lifler			
		PA6		PA 66		PA 6 Kesikli		PA 6 BCF/teknik	
		Min.	Maks.	Min.	Maks.	Min.	Maks.	Min.	Maks.
Tüketim									
Toplam enerji	MJ/ton	8000	8500	20000	30000	12000	15000	9400	9700
Su	ton/ton	42	53	13	17	32	40	5	5
PA 6/PA 66	ton/ton	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Eğirme bitişi	kg/ton	13	15	9	10	17	19	10	11
Emisyonlar									
Havaya kaprolaktam	g/ton	30	35	0	0	35	50	10	20
Havaya UOB	g/ton	600	750	100	300	300	500	200	350
HTM	g/ton	30	35	25	35	30	35	0	0
AAT öncesi KOİ	g/ton	2000	2600	2500	3700	5500	6800	5000	6000
Atık									
Polimer atığı	kg/ton	0	0	0	0	0	0	5	5
Tehlikeli atık	kg/ton	6,0	7,0	0,0	0,5	5,0	6,5	0,0	0,0
Diğer atıklar	kg/ton	26	32	15	20	6,5	9,5	15	20
Gürültü									
Tesis sınırında gürültü	dB		65		65		65	50	60

Tablo 9.4: Poliamid işlemeden kaynaklanan emisyonlar ve tüketimler
[28, İtalya, 2004]

	Birim	Aralık	Yorum
Tüketim			
Toplam enerji	MJ/t	6500 - 7000	
Su	m ³ /t	11,6 - 25	Esas olarak soğutma için
Kaprolaktam	t/t	1 - 1,15	Değerler doğrudan geri kazanım nedeniyle düşüktür
Suya deşarj			
KOİ	g/t	4300 - 9982	Değerler UOB azaltımı nedeniyle yüksektir
Kaprolaktam	g/t	6 - 10	Düşük değerler yüksek KOİ değerlerine karşılık gelir
Hava emisyonları			
HTM	g/t	30 - 35	Kütle dengesinden hesaplandı
Atık oluşumu			
Polimer atığı	kg/t	0	Süreçte geri dönüştürülen
Diğer atıklar	kg/t	3,0 - 3,5	
Tehlikeli atık	kg/t	0,2 - 0,55	Bakımdan
Gürültü	dB	59,9 - 65	Çitin dış tarafında

Tablo 9.5: Sürekli PA6 üretim sürecinden emisyon ve tüketim verileri
[4, APME, 2004]

	Birim	Aralık	Yorum
Tüketim			
Toplam enerji	MJ/t	4500 - 13500	Aralık özelleşmiş ürün ve reaktörlerden kaynaklanır
Su	m ³ /t	2,6 - 32,4	Esas olarak soğutma için
Kaprolaktam	t/t	1 - 1,13	Değerler doğrudan geri kazanım nedeniyle düşüktür
Suya deşarj			
KOİ	g/t	483 - 7600	Değerler UOB azaltımı nedeniyle yüksektir
Kaprolaktam	g/t	0,068 - 49,8	Düşük değerler yüksek KOİ değerlerine karşılık gelir
Hava emisyonları			
UOB	g/t	0,23 - 95,6	Düşük değerler yüksek KOİ değerlerine karşılık gelir
Toz ve aerosoller	g/t		Kısmen UOB kapsamındadır
HTM	g/t	0	Ölçülen
Atık oluşumu			
Polimer atığı	kg/t	5 - 6	Geri dönüşüme
Diğer atıklar	kg/t	7 - 34,7	
Tehlikeli atık	kg/t	0 - 1,2	Bakımdan
Gürültü	dB	50 - 70	Çitin dış tarafında

Tablo 9.6: Kesikli PA6 üretim sürecinin emisyon ve tüketim verileri
[4, APME, 2004]

	Birim	Aralık	Yorum
Tüketim			
Toplam enerji	MJ/t	5300 - 6600	

Su	m ³ /t	1,3 - 2,9	Esas olarak soğutma için
Naylon AH tuzu	t/t	1,16	
Suya deşarj			
KOİ	g/t	8000 - 11000	
Hava emisyonları			
UOB	g/t	200 - 412	
HTM	g/t		UOB'ye dahil
Atık oluşumu			
Polimer atığı	kg/t	0	
Diğer atıklar	kg/t	3,0	
Gürültü	dB	59,9 - 65	Çitin dış tarafında

Tablo 9.7: Sürekli PA66 üretim sürecinin emisyon ve tüketim verileri [4, APME, 2004]

	Birim	Aralık	Yorum
Tüketim			
Toplam enerji	MJ/t	3300 - 7700	Aralık özelleşmiş ürün ve reaktörlerden kaynaklanır
Su	m ³ /t	2,1 - 46	Esas olarak soğutma için
Naylon AH tuzu	t/t	1,16 - 1,18	
Suya deşarj			
KOİ	g/t	3045 - 14100	Değerler UOB azaltımı nedeniyle yüksektir
Hava emisyonları			
UOB	g/t	15 - 70	
Toz ve aerosoller	g/t	0,16 - 2	
HTM	g/t	0 - 2	
Atık oluşumu			
Polimer atığı	kg/t	0 - 0,55	Atık sahasına
Diğer atıklar	kg/t	1,8 - 7,3	
Tehlikeli atık	kg/t	0,03 - 1,2	Bakımdan
Gürültü	dB	44 - 55	Çitin dış tarafında

Tablo 9.8: Kesikli PA66 üretim sürecinin emisyon ve tüketim verileri [4, APME, 2004]

	Birim	Aralık	Yorum
Tüketim			
Toplam enerji	MJ/t	8000 - 40000	Özel ürünler ve teknolojiler sayesinde
Su	m ³ /t	2,4 - 53	
Bitirme	kg/t	5 - 22,4	Özel ürünler ve teknolojiler sayesinde
Polimer	t/t	0,95 - 1,07	Bitirme, toplama ve lif teknolojisine bağlı olarak
Suya deşarj			
KOİ	g/t	500 - 6800	
Kaprolaktam	g/t	25 - 117	Düşük değerler yüksek KOİ değerlerine karşılık gelir
Hava emisyonları			

UOB	g/t	<1707	Eğirme bitişine bağlı olarak
Toz ve aerosoller	g/t	70 - 515	UOB ile çakışmaktadır
HTM	g/t	30 - 200	UOB ile çakışmaktadır
Atık oluşumu			
Polimer atığı	kg/t	0 - 60	Geri dönüşüme
Diğer atıklar	kg/t	4 - 32	
Tehlikeli atık	kg/t	0 - 10	
Gürültü	dB	50 - 70	Çitin dış tarafında

Tablo 9.9: Tekstil ipliği sürecinin emisyon ve tüketim verileri
[4, APME, 2004]

	Birim	Aralık	Yorum
Tüketim			
Toplam enerji	MJ/t	3200 - 15000	Özel ürünler ve teknolojiler sayesinde
Su	m ³ /t	0,15 - 40	Özel ürünler ve teknolojiler sayesinde
Bitirme	kg/t	5 - 35	Özel ürünler ve teknolojiler sayesinde
Polimer	t/t	1 - 1,067	Bitirme, toplama ve lif teknolojilerine bağlı olarak
Suya deşarj			
KOİ	g/t	<7126	
Kaprolaktam	g/t	10 - 200	Düşük değerler yüksek KOİ değerlerine karşılık gelir
Hava emisyonları			
UOB	g/t	<3100	Eğirme bitişine bağlı olarak
Toz ve aerosoller	g/t	24 - 3950	UOB ile çakışmaktadır
HTM	g/t	0 - 100	UOB ile çakışmaktadır
Atık oluşumu			
Polimer atığı	kg/t	0 - 67,3	Geri dönüşüme
Diğer atıklar	kg/t	6 - 43	
Tehlikeli atık	kg/t	0 - 10	
Gürültü	dB	40 - 72	Çitin dış tarafında

Tablo 9.10: BCF PA iplikleri ve kesikli lif proseslerinin emisyon ve tüketim verileri
[4, APME, 2004]

10 POLİETİLEN TEREF TALAT LİFLER

[20, CIRFS, 2003]

10.1 Genel bilgi

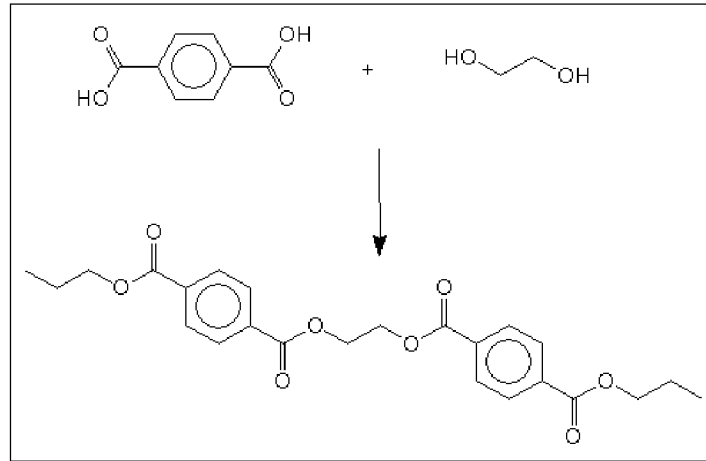
Polyester liflerin geliştirilmesi ve patentlenmesi 1940'larda gerçekleşmiş, 1950'lerden itibaren pazarlanmıştır. 2000 yılına gelindiğinde, küresel çapta yılda 16 milyon tonu aşan bir miktarla suni liflerde en büyük paya sahiplerdi. Benzer polimer teknolojilerine dayalı olarak yedi milyon ton daha üretim paketlenme (şişeler) ve film son kullanımları için yapılmaktadır.

Son 10 yılda lif son kullanımı için %6,5 seviyesinde gerçekleşen ortalama büyümenin büyük kısmı Avrupa, ABD ve Japonya dışındaki bölgelerde meydana geldi. Avrupa'da, hem 2001 hem de 2002 yılları için büyüme oranı, 2002'de toplam 3234 kt üretim ile yaklaşık % 1,0 idi. Tablo 10.1, 2000 – 2002 yılları için Avrupa üretim hacimlerini göstermektedir.

Yıl	2000	2001	2002
Üretim hacmi	3100 kt	3182 kt	3234 kt

Tablo 10.1: 2000 - 2002 arasında Avrupa PET üretimi

Bu bölümde anlatıldığı gibi polyester lifler tereftalik asit bazlı olup bütan diol, propilen glikol gibi farklı glikollere sahiptir, bunlardan en yaygın olanı Şekil 10.1'de gösterildiği gibi etilen glikoldür (EG). Naftalin dikarboksilik asit (PEN lifleri) veya laktik asit (PLA lifleri) gibi diğer asitlere dayalı polyesterler farklı ürünlerdir.



Şekil 10.1: Etilen glikolün tereftalik asit ile temel reaksiyonu

Polyester elyafların son 25 yıldaki küresel gelişimine ilişkin olarak aşağıdaki eğilimler karakteristiktir:

- büyümenin gelişmiş ülkelerden (Avrupa, ABD, Japonya) Asya ve Güney Amerika'daki gelişmekte olan ekonomik bölgelere doğru kayması ve marjlarda küresel ve yaygın bir düşüş eğilimi
- genellikle lif üreticileriyle bağlantılı olan mühendislik şirketleri tarafından aynı yönde (gelişmekte olan bölgelere) teknoloji transferi
- gelişmiş ülkelerde büyüme senaryosunun yerini özelleşme senaryosunun alması ve bunun sonucunda ortaya çıkan pek çok yeni lif özelliği ve endüstriyel ve dokuma dışı uygulamalar gibi son kullanım alanları
- yukarıda bahsedilen yeni ekonomilerde büyük ölçekli üretime odaklanan bir sürekli büyüme senaryosu.

Sonuç olarak, Avrupa polyester lif endüstrisi oldukça özelleşmiştir ve düşük ölçekli bir hacim bazında birçok özel ürün üretmektedir. Teknoloji, modernleştirme, güvenlik ve çevre açısından yatırımlar da mevcut teçhizata odaklanmıştır. Avrupa'da yeni bir yeşil alan yatırımı olarak bir polyester lif tesisinin kurulmasının üzerinden on yıldan fazla zaman geçmiştir (2003 itibariyle).

Bu bölümde, polietilen tereftalat üretim teknolojileri arasından, polimer dışı değişimlere odaklanılmaktadır. Yani iki bileşenli sistemlere (farklı polimerlerle kombinasyonlar) ve polimer katkı maddelerine (boncuklanma önleme, antistatik, alev geciktirici, antibakteriyel ve ısı direnci özellikleri için) dayalı özel ürünlere ayrıca değinilmemektedir.

10.2 PET liflerin üretiminde uygulanan prosesler ve teknikler

Bu bölümde, aşağıdaki üretim teknikleri açıklanmaktadır:

Ham polimer üretim teknikleri:

- dimetil tereftalik asit (DMT) bazlı sürekli polikondenzasyon
- tereftalik asit (TPA) bazlı sürekli polikondenzasyon
- DMT bazlı kesikli polikondenzasyon.

Ham polimerin molekül kütlelerini artırma teknikleri:

- kondenzasyon sonrası sürekli katı hal işlemi
- kondenzasyon sonrası kesikli katı hal işlemi

Ham polimerin yerinde dönüşümü:

- eğirme talaşı üretimi
- kesikli lif üretimi
- filament iplik üretimi.

10.2.1 Dimetil tereftalik asit (DMT) bazlı sürekli polikondenzasyon

DMT bazlı işlemin ilk reaksiyonu, DMT'nin bir metil ester grubunu bir etilen glikol grubuyla değiştirir ve böylece metanol açığa çıkar. Bu ester değişim reaksiyonu yaklaşık 160 °C'lik sıcaklıklarda başlar. Tipik olarak, bu işlemde 3,8/1'lik bir EG/DMT mol oranı kullanılır. Reaksiyonu etkinleştiren katalizörde bulunan mangan, işlemin sonunda ürünün parçası haline gelir [27, TWGComments, 2004].

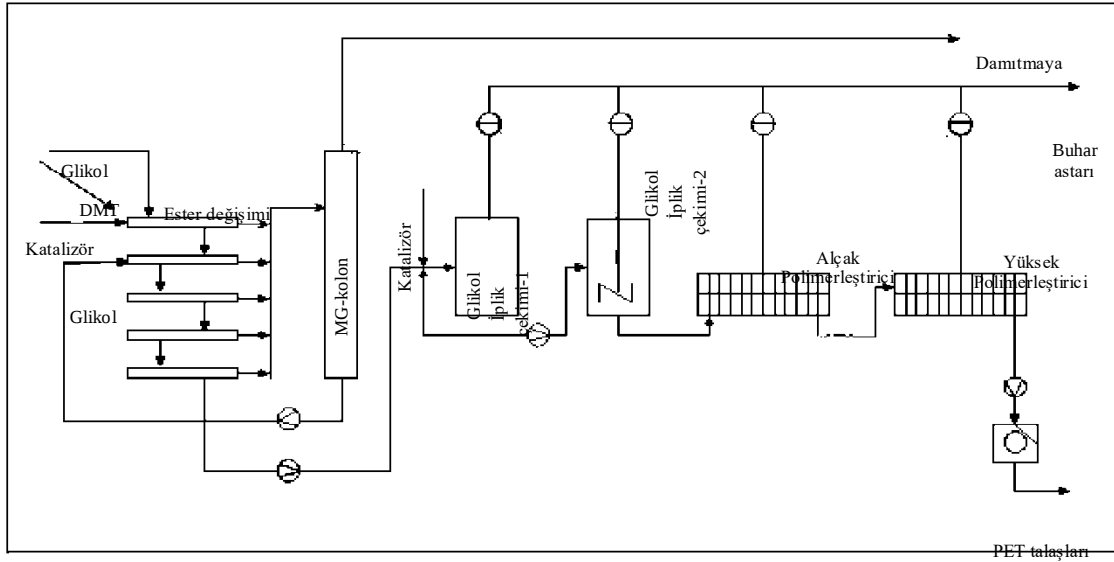
Kimyasal olarak, mol DMT başına iki molün biraz üstünde EG gereklidir. Her iki DMT metil ester de ester değişimine uğramadıkça, yüksek moleküler ağırlıklı PET oluşmayacaktır. Reaksiyona girmemiş metil ester grupları, polimerizasyon zinciri sonlandırıcıları olarak işlev görür ve zincir büyümesini sınırlar. Ester değişim reaksiyonu ile üretilen tereftalik asidin EG ester, bishidroksietilen tereftalattır (BHET).

Bu ara madde yeterli miktarda üretildiğinde, fazla EG, atmosfer basıncında ve 235 ile 250 °C arasındaki bir sıcaklıkta damıtılarak giderilir. Bir fosfor bileşiği, örneğin polifosforik asit bu aşamada bir işleme stabilizatörü olarak eklenir. Polimerizasyona devam etmeden önce mangan katalizörü devre dışı bırakılmalıdır. Aksi takdirde, mangan sadece PET'in polimerizasyonunu katalize etmeye devam etmekle kalmayacak, aynı zamanda nihai PET'in sarılığını arttıracak ve zayıf termal stabilite ile sonuçlanacak istenmeyen yan reaksiyonların meydana gelmesine de neden olacaktır.

Polimer, fazla EG'nin giderildiği polikondenzasyon (PC) reaksiyonları ile üretilir. Sıcaklık, 1-2 torr mutlak basınçta bir vakumda 285 - 300 °C'ye yükseltilir. Tipik olarak, polikondenzasyon reaksiyonunu katalize etmek için trioksit, triglikolat, triasetat formlarında antimon veya diğer bileşikler (antimonun diğer bileşikler dahil) eklenir. Fazla EG, vakumla çıkarılır ve böylelikle moleküler ağırlıkta bir artış meydana gelir.

Polimerin moleküler ağırlığı genellikle çözelti viskozitesi (SV) veya içsel viskozite (IV) olarak ölçülür. Tipik bir amorf polimerin IV'si 0.64'tür (835'lik SV eşdeğeri). Eritilmiş polimer çekilir, soğutulur ve daha fazla işlenmeden önce silolara taşınmak üzere talaşlar halinde kesilir.

Şekil 10.2, sürecin basitleştirilmiş bir akış diyagramını göstermektedir.



Şekil 10.2: PET DMT prosesinin akış şeması

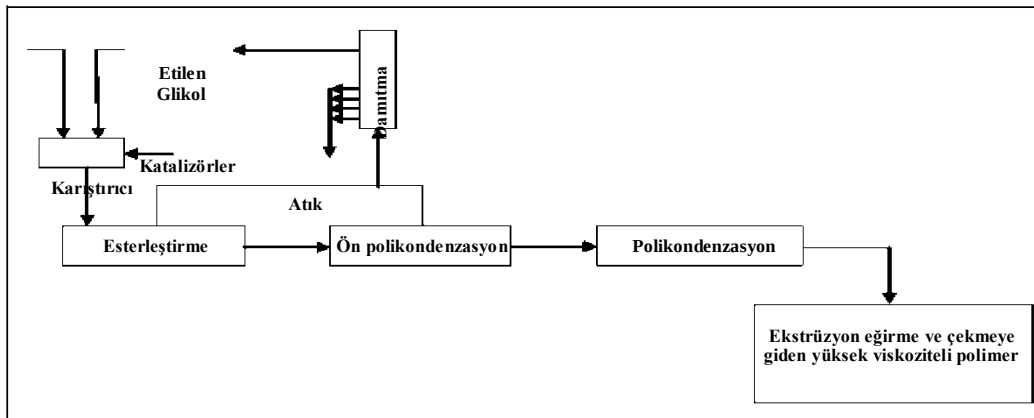
10.2.2 Tereftalik asit (TPA) bazlı sürekli polikondenzasyon

Polyester lifler, polimerizasyon, eğirme ve çekme işlemlerini bir araya getiren özel bir işlemde üretilir. Bu proses sürekli ve polyester iplikler üretmek için (hammadde olarak) tereftalik asit ve etilen glikol kullanır. Bu işlem, yüksek viskoziteli polimer verir. Süreçte aşağıdaki proses adımları yer alır:

- TPA ve EG'nin karıştırılması
- ön polikondenzasyon
- polikondenzasyon
- polyester iplik üretmek için ekstrüzyon, eğirme ve çekme işlemleri.

Gıda ambalajı için PET üretimi de aynı prosese dayanmaktadır (hammadde olarak di-etilenglikol ve izoftalik asit ilavesiyle).

Şekil 10.3, sürecin basitleştirilmiş bir akış diyagramını göstermektedir.



Şekil 10.3: PET TPA prosesinin akış şeması

10.2.3 Kondenzasyon sonrası sürekli katı hal işlemi

10.2.3.1 Süreç tanımı

Amorf, düşük viskoziteli PET talaşları, yapışma eğilimlerini azaltmak için ilk önce yaklaşık %40'lık bir kristalizasyon derecesine kadar kristalleştirilir. Kristalleştirmeye ek olarak aynı zamanda su ve asetaldehit içeriği azaltılır. Bu kristalleştirme aşaması için mümkün olan birkaç konfigürasyon vardır:

- atımlı yatak
- akışkan yatak
- karşı akışlı karıştırımlı tüp reaktörü.

Tüm konfigürasyonlar için sıcaklıklar 120 - 170 °C arasındadır. Gaz fazı (azot veya hava) ürünü ısıtmak ve su, asetaldehit ve polimer tozunu uzaklaştırmak için kullanılır.

Bir sonraki aşamada, ürün, katı hal polimerizasyonu için istenen sıcaklığa (örn. 215 – 240 °C), genellikle büyük bir karşı akışlı azot akışı (akışkan yataklı veya değil) yoluyla ısıtılır ve polimerizasyon başlatılır.

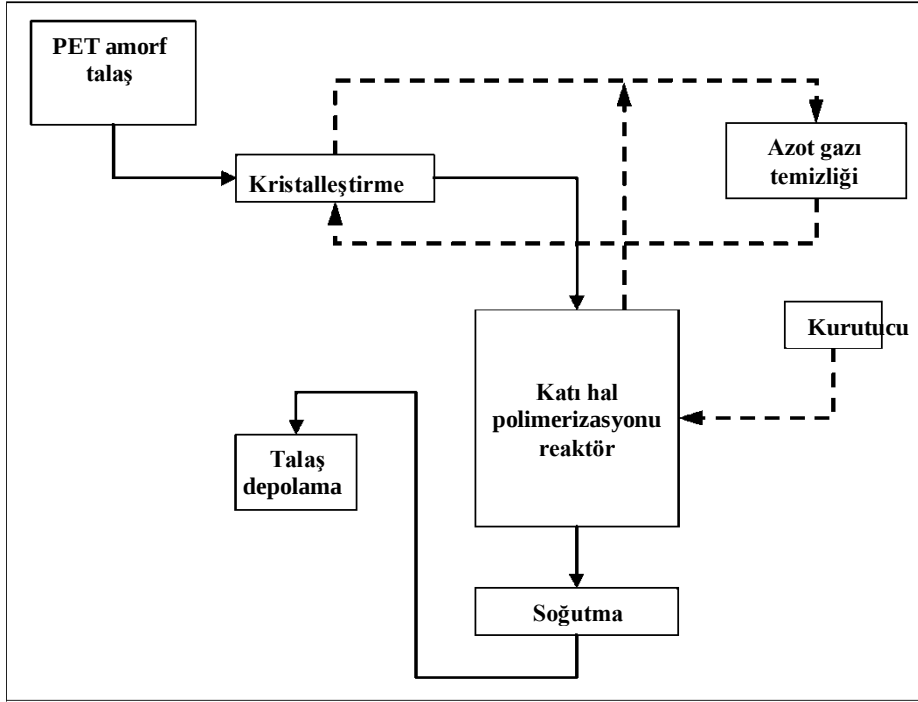
Daha sonra talaşlar, reaksiyon bölgesinden aşağı yönde reaktörün çıkışına doğru yavaşça hareket eder. Bir karşı akışlı azot akışı, reaksiyon ürünlerini, suyu ve glikolü talaşlardan uzaklaştırır, böylece reaksiyon için itici gücü korur. Reaktörün bir tıkaç akış reaktörü olarak çalışması amaçlanır ve talaşlar için dar bir kalma süresi dağılımı ve reaktörün çapraz yönünde homojen bir sıcaklık dağılımı elde etmek için duvarlar aktif olarak yalıtılır (ısıtıcı yağ). Reaktör çıkışında, polyester talaş çıktısı kontrol edilir. Sıcaklık, belirli bir iş hacminde son ürün viskozitesini (polimerizasyon derecesi) kontrol etmek üzere düzenlenir. Gıda ambalajı üretimine yönelik PET için, kristalleştirme prosesi boyunca homojen sıcaklık korunduğundan aktif duvar yalıtımı gerekli değildir [46, TWGComments, 2005].

Reaktörde ve ısıtma bölgesinde kullanılan azot geri dönüştürülür. Reaktörün alt tarafında girmeden önce, azot bir gaz temizleme sisteminden geçirilir. Bu gaz temizleme işleminde, polimer tozu, oligomerler, UOB, oksijen ve su, aksi takdirde reaktörün performansını ve/veya ürün performansını bozacaklarından dolayı azottan uzaklaştırılır. Gaz temizliği bir dizi adımdan oluşabilir:

- (elektrostatik) filtreleme
- katalitik oksitleme
- katalitik hidrojenasyon
- kurutma.

Talaşlar katı hal polimerizasyon (SSP) reaktöründen ayrıldığında soğutulur ve bir siloda depolanır. Ürün genellikle azot veya kuru hava altında saklanır, çünkü PET talaşları oldukça nem çekicidir ve eser miktarsa su varlığı, özellikle takip eden yüksek sıcaklıklarda işleme sırasında polimerizasyon derecesini düşürür.

Şekil 10.4, sürecin basitleştirilmiş bir akış diyagramını göstermektedir.



Şekil 10.4: Sürekli katı hal polimerizasyonunun akış diyagramı

10.2.3.2 Teknik parametreler

Ürün	Yüksek viskoziteli PET talaşları
Reaktör tipi	Dikey tüp reaktörü
Reaktör hacmi	Değişken
Reaksiyon sıcaklığı	215 - 240 °C
Reaksiyon basıncı	Atmosferik – hafif aşırı basınç
Reaktör kapasitesi	20 - 400 t/gün

Tablo 10.2: Kondenzasyon sonrası sürekli katı hal işleminin teknik parametreleri

10.2.4 Kondenzasyon sonrası kesikli katı hal işlemi

10.2.4.1 Süreç tanımı

Reaktör, amorf, düşük viskoziteli PET talaşları ile beslenir. Reaktör dönmeye başlar ve 120 – 170 °C'ye ısıtılır, talaşların yarı kristal ve kuru hale gelmesine izin verecek kadar süre bu sıcaklıkta tutulur. Talaşlar yarı kristal olduğunda, PET'in cam geçiş sıcaklığının (TG) üzerindeki sıcaklıklarda birbirine yapışma eğilimleri çok azalır. Alternatif olarak talaşlar, dönen reaktöre beslenmeden önce kristalleştirilebilir.

Kristalleşme derecesi ayarlanan değere ulaştığında sıcaklık kademeli olarak yükseltilir ve polimerizasyon reaksiyonu başlar. Reaktör, dolaşımdaki ısıtma yağı ile ısıtılır. Yağın ısıtılması için örneğin merkezi (gaz veya akaryakıt ile çalışan) veya reaktör bazında (buhar ve/veya elektrik enerjisi) ısıtma sistemi gibi çeşitli konfigürasyonlar kullanılır.

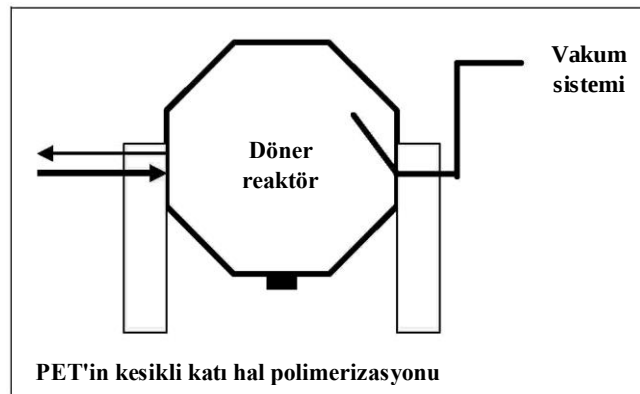
Yapışmayı önlemek için ürünün ve reaktör duvarının sıcaklığının, polyesterin erime sıcaklığının yaklaşık 20 °C altında tutulması gerekir. Reaksiyon ürünleri, glikol ve su, polikondenzasyonun devam etmesi için reaktörden sürekli olarak çıkarılır. Bu nedenle reaktör, reaktör içindeki basıncı 5 mbar'ın altına indiren bir vakum sistemi ile donatılmıştır. Kullanılan vakum sistemleri ya bir dizi buhar ejektörüne (istenirse bir sulama pompasıyla birlikte) ya da kuru vakum pompalarına dayanmaktadır.

Vakuma ek olarak, bazı durumlarda reaksiyon ürünlerinin kısmi basınçlarını daha da azaltmak için reaktöre azot enjekte edilir. Kristalizasyon ve katı hal polimerizasyon fazı sırasında talaşlardan bir miktar asetaldehit serbest kalacaktır.

Polimerizasyon derecesi ayarlanan değere ulaştığında, reaktör soğutulur ve azot ile basınçlandırılır. Ürün daha sonra örneğin bir siloya boşaltılır.

Ürün normalde azot veya kuru hava altında saklanır, çünkü PET talaşları oldukça nem çekicidir ve eser miktarsa su varlığı, özellikle takip eden yüksek sıcaklıklarda işleme sırasında polimerizasyon derecesini halihazırda düşürmüş olur (hidroliz reaksiyonu).

Şekil 10.5, sürecin basitleştirilmiş bir akış diyagramını göstermektedir.



Şekil 10.5: Kesikli katı hal prosesinin şematik görünümü

10.2.4.2 Teknik parametreler

Ürün	Yüksek viskoziteli PET talaşları
Reaktör tipi	Dikey reaktör, tamburlu kurutucu
Reaktör hacmi	5 - 20 m ³
Reaksiyon sıcaklığı	215 - 240 °C
Reaksiyon basıncı	Ortam sıcaklığı - 250 °C
Reaktör kapasitesi	1 - 4 kt/yıl

Tablo 10.3: Kondenzasyon sonrası kesikli katı hal işleminin teknik parametreleri

10.2.5 DMT bazlı kesikli polikondenzasyon

Bir DMT-BPU (kesikli polikondenzasyon ünitesi) prosesinde PET sentezi iki aşamalı bir reaksiyondur:

- ester değişim prosesi
- polikondenzasyon prosesi.

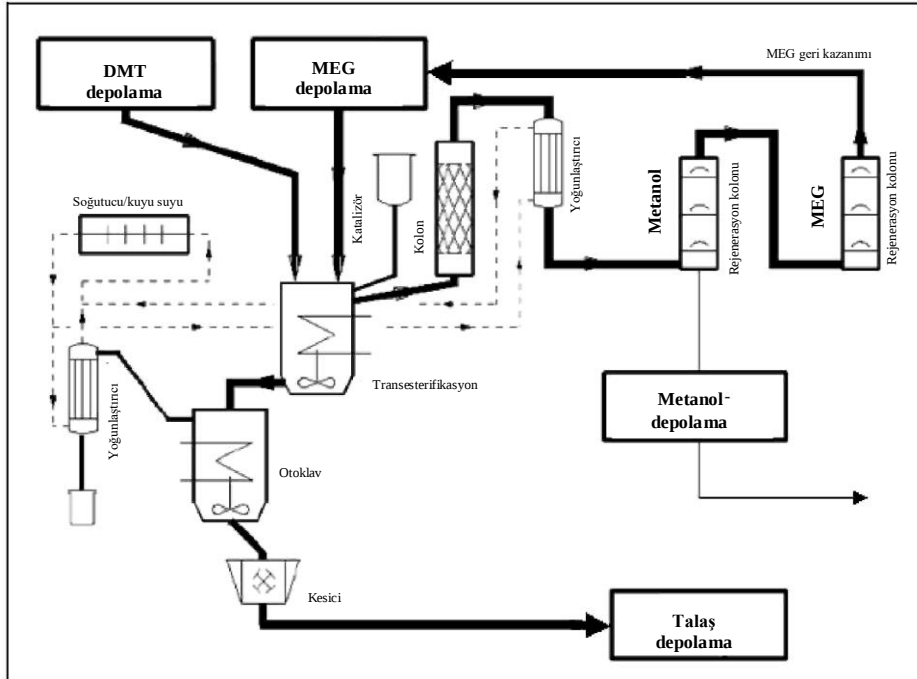
Ester değişim prosesini başlatmak için, depolama tanklarından DMT (dimetil tereftalat) ve fazla miktarda EG (etilen glikol) birlikte ester değişim kabına beslenir. EI katalizörü eklendikten ve sıcaklık 150 ila 200 °C arasına yükseltildikten sonra, metil gruplarının EG ile değiştirilmesiyle reaksiyon başlar. Oluşan metanol yoğunlaştırılır ve metanol depolama tanklarında depolanır. Metanol normalde temizlik için DMT üreticisine geri dönüştürülür (boru hattı/karayolu/demiryolu). Fazla EG, 200 - 260 °C sıcaklıklarda buharlaştırılır, yoğunlaştırılır, bir damıtma kolonunda ana prosese göre ayrı olarak yenilenir ve depolama tanklarında depolanır.

PET tipine (teknik PET, tekstil PET) bağlı olan ester değiştirme prosesinin son sıcaklığına ulaşıldıktan sonra, polikondenzasyon işleminin katalizörü eklenir.

Ester değişiminin ürünü, daha sonraki işlemler için otoklava aktarılır. Otoklavda, sıcaklığın artırılması (tipik sıcaklık: 260 - 310 °C) ve tahliye (<5 mbar, buhar enjektörleri ve/veya sulama pompaları ve/veya kök üfleyiciler kullanılarak) yoluyla polikondenzasyon gerçekleşir. Yer değiştiren EG, buharlaştırılır, yoğunlaştırılır, bir damıtma kolonunda ana prosese göre ayrı olarak yenilenir ve daha sonra işlenmek üzere depolama tanklarında depolanır.

Polikondenzasyon prosesi, ürün tipine bağlı olarak istenen içsel viskoziteye ulaşıldığında tamamlanır. PET, N₂ ile preslenerek çıkarılır, suyla soğutulur (normal/deiyonize), kesilir, kurutulur ve elenir. Kesilen PET talaşları daha sonra işlenmek üzere depolama silolarında depolanır.

Şekil 10.6, sürecin basitleştirilmiş bir akış diyagramını göstermektedir.



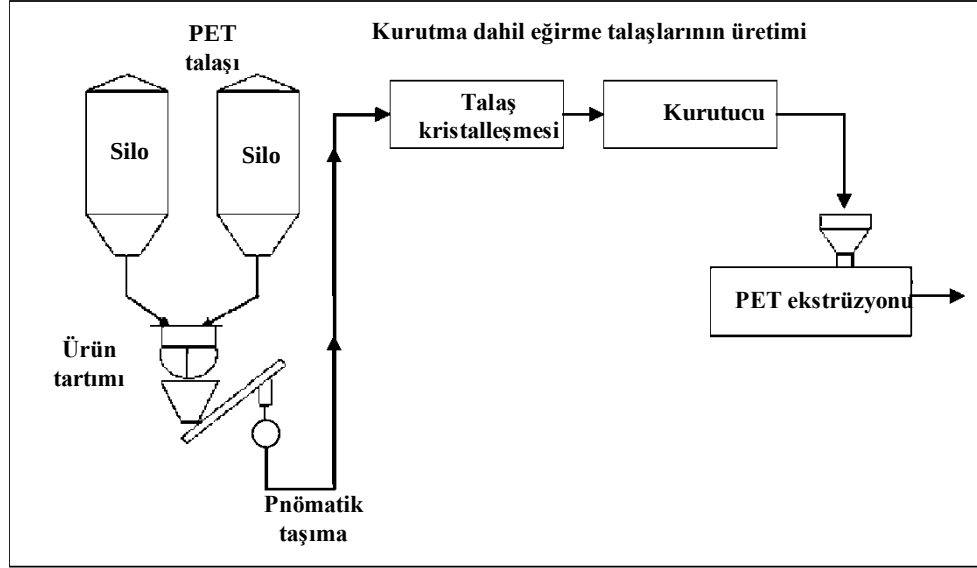
Şekil 10.6: DMT-BPU prosesinin akış şeması

10.2.6 Eğirme talaşları üretimi

Polyester hammaddeler üzeri kapalı silolarda saklanır. Malzeme tartılır ve polyester kurutucuların besleme hunilerine pnömatik olarak taşınır. Kurutmadan önce polimer, aglomerasyonu önlemek için çalkalanan bir yatakta 150 ve 200 °C arasındaki sıcaklıklarda kristalleştirilir.

Kurutucularda ürün, sıcak, nemi alınmış hava akımı ile 150 – 200 °C'ye ısıtılır.

Şekil 10.7, sürecin basitleştirilmiş bir akış diyagramını göstermektedir.



Şekil 10.7: Eğirme talaşlarının üretiminin akış şeması

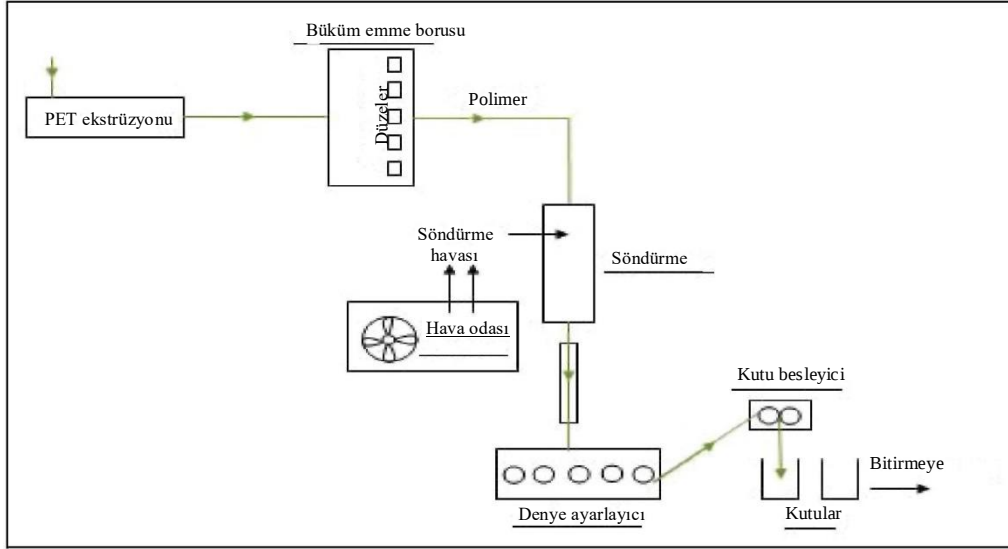
10.2.7 Kesik lif üretimi

Kurutulmuş polyester polimer, eritildiği ekstrüzyon cihazlarına taşınır ve bir büküm emme borusunda tutulan eğirme paketlerine pompalanır. Eğirme paketleri, içinden erimiş polimerin filamentler oluşturmak üzere aktığı çok sayıda ince delikli düzeler içerir. Polimerdeki herhangi bir bulaşkan, püskürtme düzesine gelmeden önce filtreleme yoluyla çıkarılır. Farklı düze tasarımları, katı yuvarlak, içi boş ve trilobal dahil olmak üzere çok çeşitli lif kesitlerinin üretilmesini sağlar.

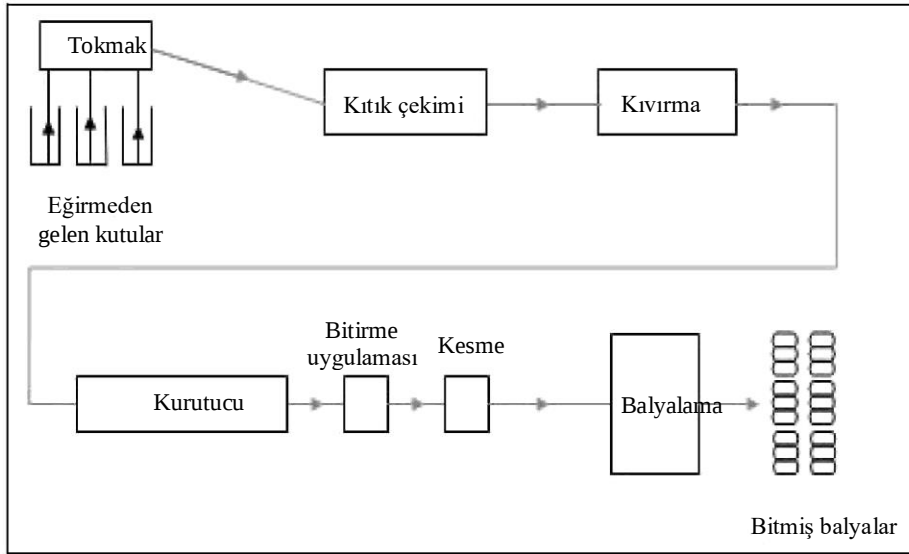
Sıcak filamentler, filament demeti içinden hava üflenerek soğutulur ve bir kutuya bırakılan çekme bandında bir araya getirilir. Lif kalınlığı, 'denye ayarlayıcının' sarma hızı ile belirlenir. Büküm çekme bitirimi, sonraki işleme yardımcı olarak uygulanır.

Bükülmüş kırıtlar, tokmakta birleştirilir ve liflerin gerilme özelliklerini optimize etmek üzere çekilir. Kırıtlar, daha sonra farklı son kullanımlar için gerekli kütle özelliklerini vermek üzere kıvrılır. Kıvrılan kırıtlar kurutulur ve müşteri gereksinimlerine uygun olarak bir son işlem uygulanır. Kırıtlar, sevkiyat için balyalanmadan önce 150 mm'ye varabilen gerekli lif uzunluğunda kesilir.

Şekil 10.8 ve Şekil 10.9, süreçlerin basitleştirilmiş akış şemalarını göstermektedir.



Şekil 10.8: Kesikli liflerin eğrilmesinin akış şeması



Şekil 10.9: Kesikli liflerin bitirme işleminin akış şeması

10.2.8 Filament iplik üretimi

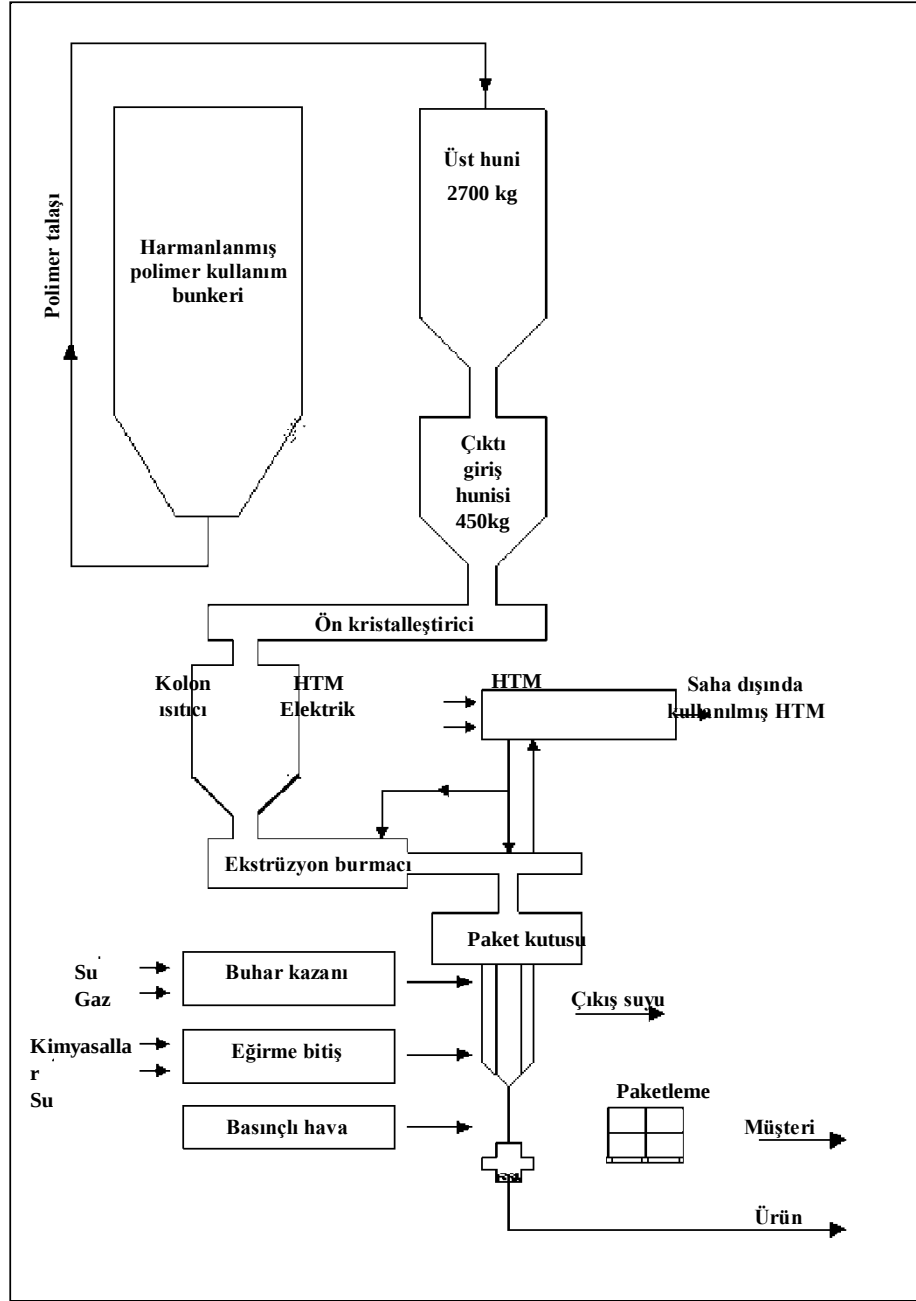
Filament iplikler PET talaşlarından üretilmektedir. Tekdüzeligi sağlamak için önceden kristalleştirilmeden önce karıştırılırlar ve eritmeye hazır olarak kurutulurlar. Ekstrüzyon cihazında, polimer talaşları eritilir ve daha sonra eriyiğin dağıtıldığı özel bir emme borusuna beslenir.

Oradan, erimiş polimer iplik hatları üretmek için düzelerden geçirilir. İplik hatları çekilir, işleme yardımcıları ile takviye edilir ve ipliğe mükemmel mekanik özelliklerini vermek için kendi aralarında karıştırılır. Daha sonra 'bobin' adı verilen paketlere sarılırlar.

Üretimin tüm aşamalarında süreci ve kaliteyi yöneten bilgisayar kontrol sistemleri, iplik işleme, paketleme ve depolamaya yönelik robotik sistemlerle bağlantılıdır.

Test istasyonu, paketleme ve müşteriye dağıtım öncesinde kalitenin kontrol edilmesini sağlayan bir sürecin son aşamasıdır.

Şekil 10.10, sürecin basitleştirilmiş bir akış diyagramını göstermektedir.



Şekil 10.10: Filament iplik üretiminin akış şeması

10.3 Mevcut emisyon ve tüketim seviyeleri

Tüm emisyon ve tüketim verileri, mevcut seviyelerin aralıklarını gösterir.

10.3.1 DMT, TPA bazlı sürekli polikondenzasyon ve kesikli DMT-PBU prosesleri

	DMT prosesi	TPA prosesi	DMT-BPU prosesi
Tüketim verileri			
Toplam enerji (MJ/t)	2513 - 7410	2087 - 4500 (18500 ¹)	5100 - 11942
Su (m ³ /t)	0,1 - 2,15	0,4 - 10	7,5 - 122
DMT/TPA (t/t)	1,02	0,825 - 0,87	1,01 - 1,04
EG (t/t)	0,35 - 0,38	0,32 - 0,355	0,338 - 0,380
Katalizör (g/t)	589 - 1150	270 - 615	332 - 1323
P-stabilizatör (g/t)	70 - 140	0 - 100	40 - 150
Hava emisyonları			
Metanol (g/t)	73'e kadar		50,7 - 300
Asetaldehit (g/t)	60'a kadar	60'a kadar	28,5 - 1750
EG (g/t)	10'a kadar	10'a kadar	8,8 - 73
HTM (g/t)	50 - 90		80 - 110
UOB (g/t)	70 – 800 70 – 120 termal oksitleme kullanılarak	1200'e kadar 5 katalitik oksitleme kullanılarak (sadece noktasal kaynaklar)	32,5 - 2160
Atık oluşumu			
Polimer atığı (g/t)	400 - 5556	140 - 18000	6000'e kadar
Tehlikeli atık (g/t)	0,45'e kadar	0,45'e kadar	800'e kadar
Diğer atıklar (g/t)	10700 - 16000	2000 - 5000	12400 - 25000
Atık su			
KOİ (g/t)	8000 - 16000	2000 - 16000	3000 - 5210
Tesis sınırında gürültü (dB)	66'ya kadar	68'e kadar	66'ya kadar
¹ gıda ambalajına yönelik yüksek viskoziteli PET			

Tablo 10.4: PET üretim proseslerinin emisyon ve tüketim verileri

- enerji tüketimi, tesisin kapasitesine, reaktör tasarımına ve katalizörün derişimine bağlıdır. Daha yüksek katalizör tüketimi, enerji tüketimini azaltır
- metanol, asetaldehit ve UOB için yüksek değerler, azaltma sistemleri olmayan tesislerden elde edilir
- UOB emisyonları, son ürünün viskozitesine bağlıdır
- KOİ değerleri her zaman bir atık su arıtma tesisine girmeden önceki atık suyu ifade eder.

Almanya, bir sahanın suyunun çoğunu biyolojik arıtma ve membran filtrelemeden sonra geri dönüştürdüğünü bildirdi [27, TWGComments, 2004].

10.3.2 Yoğunlaştırma sonrası işlemler

	Yoğunlaştırma sonrası sürekli	Yoğunlaştırma sonrası kesikli
Tüketim verileri		
Toplam enerji (MJ/t)	903 - 949	2130 - 2379
Harici su (m ³ /t)	0,2 - 15	0,9 - 1

Hava emisyonları		
Asetaldehit (g/t)		64'e kadar
HTM (g/t)		56'ya kadar
UOB (g/t)		120'ye kadar
Atık oluşumu		
Polimer atığı (g/t)	667'ye kadar	0 - 1430
Tehlikeli atık (g/t)	0	120'ye kadar
Diğer atıklar (g/t)	0	0
Atık su		
KOİ (g/t)	663'e kadar	1300'e kadar

Tablo 10.5: Kondenzasyon sonrası proseslerin emisyon ve tüketim verileri

- UOB, asetaldehit ve HTM'nin toplamıdır
- KOİ değerleri her zaman bir atık su arıtma tesisine girmeden önceki atık suyu ifade eder.

10.3.3 PET işleme

	Eğrilen talaş	Kesikli lifler	Filament iplikler
Tüketim verileri			
Toplam enerji (MJ/t)	154 - 843	4400 - 8600	27400'e kadar
Harici su (m³/t)	0,1 - 8,5	1,14 - 15	0,5 - 35,2
Bitirme (kt/t)		3,0 - 18	18'e kadar
EG (t/t)			
Katalizör (g/t)			
P-stabilizatör (g/t)			
Hava emisyonları			
Metanol (g/t)	50'ye kadar	3'e kadar	
Asetaldehit (g/t)	30'a kadar	49'a kadar	75'e kadar
EG (g/t)	8'e kadar		
HTM (g/t)		7'ye kadar	45,3'e kadar
UOB (g/t)		59'a kadar	10300'e kadar
Atık oluşumu			
Polimer atığı (g/t)	5,0 - 50	7700'e kadar	100000'e kadar
Tehlikeli atık (g/t)		4795'e kadar	
Diğer atıklar (g/t)	2,0 - 5,0	15711'e kadar	940 - 17074
Atık su			
KOİ (g/t)		14841'e kadar	4157'ye kadar
Tesis sınırında gürültü (dB)		66'ya kadar	60'a kadar

Tablo 10.6: PET işleme tekniklerinin emisyon ve tüketim verileri

- Asetaldehit ve HTM dahil UOB
- KOİ değerleri her zaman bir atık su arıtma tesisine girmeden önceki atık suyu ifade eder.

11 VİSKON LİF ÜRETİMİ

11.1 Genel bilgi

Viskon lifleri rejenere selülozdan yapılır. Hamur çözme işlemi (lif ürününe adını veren, viskoz hamur çözeltisinin ta kendisidir), 19. yüzyılın sanayi devriminin bir başarısıydı. Bu yenilik de 20. yüzyılda tam sentetik elyafların keşfini tetiklemiştir.

Suni lifler için kullanıma sunulan ilk proses ve 1850'lerde halihazırda geliştirilmiş olan kupromonyum ipeği veya selüloz türevleri (asetat gibi) gibi diğer birçok selüloz çözme ve rejenerasyon prosesi, viskon prosesiyle rekabet halindeydi, ancak süreç ve ürün performansına dayalı olarak viskon üstünlüğünü ortaya koymuştur. 2. Dünya Savaşı'ndan sonra rekabetçi sentetik ürünlerin piyasaya sürülmesiyle patlama dönemi sona erdi. Son on yılda, üretim dünya çapında yaklaşık 2,7 milyon tonda sabitlendi (Avrupa 600000 ton).

Tercih edilen piyasa son kullanım alanları (tekstil ürünleri ve dokuma olmayan ürünler), deriyle veya mukozayla doğrudan temas gibi malzemenin hidrofilik (nem emici) özelliklerinin öne çıktığı alanlardır. Halihazırda (2005), toplam viskon lif üretiminin yaklaşık %85'i kesikli lif ve yaklaşık %15'i filament olarak üretilmektedir.

Viskon prosesini baz alan film (selofan) formunda rejenere selülozun, sosis kaplamalarında ve diğer ambalaj folyolarında halen önemli miktarda uygulandığına değinmek gerekir.

Son zamanlarda Avrupa'da tekstil viskon filament son kullanımları, polyester ve poliamid bazlı daha ucuz rekabetçi ipliklerden artan rekabete maruz kalırken (aşamalı kapasite azalmasına neden olur), viskon kesikli lif ve viskon lastik kordu güçlü pozisyonlarını korumaktadır.

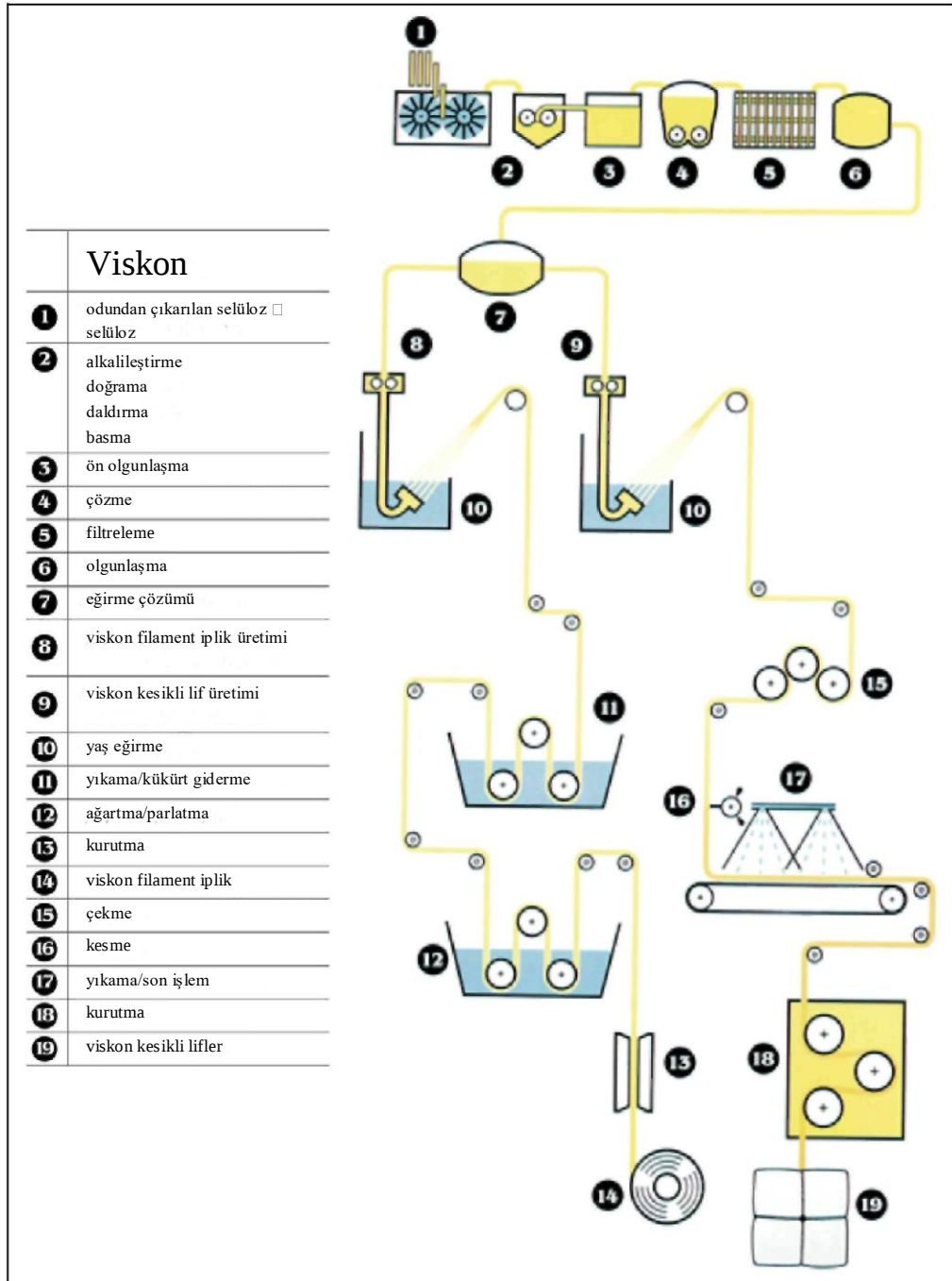
11.2 Viskon lif üretiminde uygulanan prosesler ve teknikler

11.2.1 Prosesler ve ürünler

Viskon lifleri üretilirken, esasen ahşap selüloz olan hamur çözülür ve ardından kontrollü koşullar altında çökeltir. Dünya çapında en önemli proses, alkali hamurun karbon disülfür (CS_2) ile işlendiği ve sodyum hidroksit çözeltisi ilave edilerek çözüldüğü 'viskon prosesi' olarak adlandırılan işlemdir. Olgunlaştırılan, gazı giderilen ve daha sonra püskürtme düzelerinden oldukça asidik bir eğirme banyosuna preslenen, 'viskon' adı verilen turuncu-kahverengi renkte bir viskoz çözelti oluşur. Burada selüloz, CS_2 ve yan ürün H_2S salındığında çöker. Ardından selüloz gerilir, yıkanır ve daha sonra başka işlemlere tabi tutulur.

Bu noktada kesikli lifler ile filament iplik arasında bir ayrım yapılmalıdır. Kesikli lifler eğirme banyosundan sonra kısa parçalar halinde kesilir. Her biri yaklaşık 4 cm uzunluğunda olan bu kısa lifler, tekstil ipliklerine eğrilir veya daha sonra 'dokuma olmayan' ürünler olarak işlenir. Buna karşılık filament iplikler, anında kullanılabilen sonsuz lifler halinde eğrilir. Belirli geliştirilmiş ürün özelliklerine sahip tekstil kullanımına yönelik viskon ürünlere 'modal lif' denir.

Bununla birlikte, Avusturya'da 1998'den beri Liyosel prosesi kullanılmaktadır. Bu prosesin özelliği, hamurun $CS_2/NaOH$ yerine organik bir çözücü (NMMO = N-metil-morfolin-N-oksit) içinde çözülmesidir. Bu sayede, kükürtlü gazların kokulu ve zararlı emisyonu ortadan kaldırılır. Bu Liyosel prosesinden elde edilen ürünlerin özellikleri standart viskon lifinden farklıdır. Bu nedenle proses, viskon prosesinin çevreyle uyumlu bir alternatifi olarak görülmemelidir. Şekil 11.1, hem kesikli lif hem de filament iplik üretiminin şematik bir görünümünü vermektedir.



Şekil 11.1: Viskon lif üretim sürecinin akış şeması
[35, Chemiefaser]

11.2.2 Kesik lif üretimi

Bu proses açıklaması, bir kimyasal tesis bileşimine büyük ölçüde entegre bir referans tesisten gelmektedir. Tamamen klorsuz (TFC) ağartılmış hamur, sülfite prosesi yoluyla üretilerek derhal viskon üretim tesisine beslenir. Ayrıca, aynı sahada bir kağıt üretim tesisi (kağıt hamuru üretimine entegre değil), atık yakma tesisi ve bazı küçük kimya şirketleri bulunmaktadır.

Entegrasyonun bir diğer önemli noktası da biyolojik atık su arıtma tesisinin sahadan gelen tüm atık suların yanı sıra belediye atık sularını arıtmasıdır. Viskon üretimi için çıkış gazı arıtımı, bir sülfürik asit üretim ünitesi ile birleştirilir. Kükürt içeren gazlar, baca gazı kükürt giderme işlemi ile çeşitli yakma tesislerinde yanma havası olarak da kullanılabilir. Ayrıca, buhar ve proses suyu tedarik ağları oldukça karmaşıktır.

11.2.2.1 Alkalileşme ve ön olgunlaşma

Balyalanmış kuru hamur veya yaş hamur (% 48 – 50 kuru madde) olarak odun bazlı selüloz, özel türbin çalkalayıcılı birkaç hamurlaştırıcıda sıcaklık kontrollü sodyum hidroksit likörü ile karıştırılır. Sodyum selüloz, selülozun sodyum hidroksit ile reaksiyonundan oluşur ve böylece dar kısaltılmış zincir uzunlukları dağılımları elde edilir. 'Hemiselülozlar' gibi safsızlıklar ve bunların bozunma ürünleri likörde çözülür.

Hamurlaştırıcılardan bulamaç, yaklaşık %50 kuru içerik elde etmek üzere alkali selülozun (AC) preslendiği preslere pompalanır. Defibrasyondan sonra, bulamaç ön olgunlaştırma sistemlerine beslenir. Buraya geldiğinde, AC bir ortalama polimerizasyon derecesi ve viskozite eşitliği elde etmek için önceden olgunlaştırılır. Ön olgunlaştırma işlemi, bir katalizör (örn., kobalt klorür) eklenerek hızlandırılabilir.

Ayrılan sıvının bir kısmı kalan liflerden arındırılır ve saf sıvı elde etmek üzere diyaliz işlemiyle derişim yükseltilir. Diyaliz işleminden kaynaklanan atık sıvı, buharlaştırma ve yakma yoluyla bertaraf edilir. Burada atık su arıtımında nötralizasyon için kullanılabilecek kül üretilir.

Ayrılan sıvının geri kalanı su, daha yüksek derişimli sıvı (yaklaşık %50 NaOH) ve gerekirse ön olgunlaşma aşamasında selülozun moleküler bozunmasının hızlandırılması için bir katalizör ilave edilerek yeniden işlenir.

11.2.2.2 Diyaliz prosesi

Pres sıvısı süzülerek geri kazanılır. Bunun bir kısmı çözünen bir sıvı olarak derhal kullanılır. Diğer kısım, NaOH geri kazanımı için diyaliz ile arıtılır.

Geri kazanımın faydaları, farklı sıvılarda ve dolayısıyla AC ve viskozda daha düşük hemiselüloz derişimlerinin elde edilmesidir. Artık 'atık sıvı' olarak nitelendirilen kalan pres sıvısı, organik yükün yarısından fazlasını içerir. Bu sıvı buharlaştırılır ve yakılır. Atık su tesisinde arıtılması gereken atık su yükü böylelikle önemli ölçüde azalır.

11.2.2.3 Sülfidasyon işlemi

Sülfidasyon işlemi, kullanılan zararlı maddeler nedeniyle özel güvenlik tedbirleri gerektirir. Maddelerin farklı derişimleri meydana geldiğinden, özellikle patlama tehlikesinin göz önünde bulundurulması gerekir. Sülfidasyon makineleri yapı tasarımında farklılık gösterse de, genel olarak sistemler agregaları dahili vakumla karıştırır. Konveyör bant ve bir tartım bunkerı yoluyla AC beslenir. AC'nin karbon disülfid ile ekzotermik reaksiyonu, AC ve sülfidasyon makinesinin soğutulmasıyla kontrol edilir.

Sülfidasyon prosesi aşağıdaki adımlardan oluşur:

- tahliye
- CS₂ besleme
- karıştırma ve reaksiyona sokma - AC, ekzotermik bir reaksiyon yoluyla sodyum selüloz ksantata dönüştürülür
- boşaltma - ksantat, seyreltilmiş sodyum hidroksit ile birlikte sülfidasyon makinelerinden homojenleştiriciler aracılığıyla çözücüye ve Simplex makinelerinden doğrudan çözücüye boşaltılır.

Seyreltik NaOH içindeki y-değeri (CS₂ mol sayısı/100 mol glikoz birimi) olarak ifade edilen ksantat çözeltisi için yeterli düzeyde ikame gereklidir. Sodyum hidroksitin derişimi, viskoz alkalinin içeriğini belirler. İkame düzeyi, alkali içeriği ve zincirin ortalama uzunluğu değiştirilerek farklı viskoz kaliteleri elde edilebilir.

Sülfidasyon prosesi sırasında, ksantat hamuru ve viskoz homojenleştiricilerden pompalanır. Viskon çözündükten sonra süzülür ve ardından olgunlaştırma ünitelerine beslenir.

11.2.2.4 Olgunlaşma adımı

Viskonun eğirme özellikleri, olgunlaştırma işlemi ile ayarlanabilir. Polimerizasyonun kendisi olgunlaşma aşaması sırasında gerçekleşir. Bu reaksiyon, viskonun sıcaklığına, süresine ve bileşimine bağlıdır. Hottenroth indeksinin (oH) belirlenmesi veya y-değerinin belirlenmesi ile izlenir. Olgunlaştırma aşaması, filtreleme, olgunlaşma sürecinin kendisi, hava tahliyesi ve bir diğer filtrelemeden oluşur.

Ilıman ve süzölmüş viskon, olgunlaşma kaplarına beslenir. Viskon daha sonra havanın alınması için vakum altında bir kolonun üzerinden geçirilir. Önceki adımlar sırasında viskozu kirlüten partiküller, ikinci filtreleme ile ayrılır. Filtre malzemesi olarak genellikle metal keçeler kullanılır.

Vakum üretiminden çıkan kondensatlar, bir merkezi atık su tesisinde toplanır ve artırılır.

11.2.2.5 Eğirme

Bir piston stroklu dozlama pompası, boyaların, parlaticı ajanların (TiO₂) ve/veya değıştiricilerin eklenmesini sağlar. Düzeler, belirli sayıda delik açılan metalden meydana gelir. Sayı, uzunluk ve çap, istenen iplik sayısını ve kapasitesini belirler. Viskon, düzeler vasıtasıyla, ksantat ve çinko sülfatı ayrıştıran, sülfürik asit içeren eğirme banyosuna preslenir. CS₂ emisyonlarının yanı sıra yan reaksiyonlar nedeniyle H₂S oluşur. Her ikisi de geri kazanım ünitesine emilen atık gazda bulunur. Emisyonların önlenmesi için eğirme tezgahları sürgülü pencerelerle kapatılmıştır.

Selüloz lifi ayrıca sıcak su banyosunda kristalleştirilir ve kablo olarak toplanır. Kesme kulesine çekilirken gerilir. Kablo, kesme suyu (asitli su) ile kablo enjektörüne emilir ve kendiliğinden bilenen döner kesiciler ile istenilen uzunlukta kesilir. Kesilen kesikli lifler daha sonra son işlem için asidik su ile aktarılır.

11.2.2.6 Arıtma sonrası

Prosesin bu aşaması asidik su ile arıtma, kükürt giderme, ağartma ve bitirme işleminden oluşur. Eğirme koridorlarının çıktısı genellikle bu ilk üç adım için bir araya getirilir, ancak bitirme işlemine gelindiğinde farklı kalite liflerin üretimi için ayrılır.

Bir adımdan diğerine geçerken yumak lifleri, kimyasal taşıma ile bulaşımın önlenmesi için yıkanır ve preslenir.

Arıtma sonrası dört işlem şunlardır:

- asidik su arıtma - karbon disülfid ve hidrojen sülfür gaz giderimi yoluyla uzaklaştırılır, bu nedenle bu ünite geri kazanım ünitesinin emişine bağlanır
- kükürt giderme - kalıntı kükürt veya kükürt bileşiklerini ortadan kaldırmak için lifler bir alkali sodyum sülfür çözeltisi ile işlenir
- ağartma - gerekirse yumak lifleri, iki aşamalı bir işlemde seyreltilmiş sodyum hipoklorit çözeltisi ile ağartılır
- bitirme - daha sonraki işlemler için çoğu yumak lifi özelliklerinin optimize edilmesi üzere yapıştırıcı veya kaydırıcı maddeler ile işlenir. Bu maddeler genellikle yağ asitleri veya bunların türevleridir ve serpmeye fiçilerinde uygulanır. Takip eden başka bir yıkama aşaması olmadan, yumak lifleri preslenir ve kurutma ünitesine beslenir.

11.2.2.7 Kurutma ve paketleme

Lif yapağısı yağ açıcılar tarafından açılır, yapağı çivili bir silindir ile yırtılıp yeniden şekillendirilir. Kurutma, sıcak hava karşı akışı kullanılarak seri halinde kurutma tamburlarında gerçekleştirilir. Bu havanın ek arıtımı yapılmaz. Kurutucular arasında, lif başka bir açıcı ile daha da düzleştirilir. Kurutulduktan sonra, %1 l'lik olağan nemi elde etmek için lif nemlendirilir. Bazı lif türleri, kurutma aşamasından sonra daha fazla açma gerektirir. Lif otomatik olarak preslenir, balyalanır, ağırlık ve yağ noktalar açısından kontrol edilir ve ardından depolama alanına taşınır.

11.2.3 Filament iplik üretimi

Eğirme aşamasına kadar süreç, kesikli liflerin üretimine çok benzer (bkz. Şekil 11.1).

Hammadde olarak uzun lifli hamur kullanılır. İlk aşamada, seyreltilmiş sodyum hidroksit çözeltisi (yaklaşık %15) ile arıtılır. Daha sonra sıvı preslenerek uzaklaştırılır ve ardından taze NaOH ile birlikte prosese geri döndürülür. Daha sonra, hamur tabakaları liflerinden arındırılır, ön olgunlaştırmaları yapılır ve ksantata kimyasal dönüşüm için CS₂ içine yerleştirilir. Sulu NaOH ilavesinden sonra, eğirmeden önce olgunlaştırılan ve vakumda gazı giderilen viskoz ortaya çıkar.

Elyafın kalitesine bağlı olarak, düzelerde 30'dan 2000'in üstüne kadar farklı sayılarda delik bulunur. Eğirme banyosu kükürt asidiktir ve yüksek sodyum sülfat (Na₂SO₄) ve çinko sülfat (ZnSO₄) derişimleri içerir.

Üç farklı eğirme yöntemi kullanılır:

- merkezkaçlı eğirme - viskon doğrudan eğirme banyosuna preslenir. Bu, 67 ila 1330 dtex arası iplikler için mümkündür*
- sürekli eğirme - viskon, püskürtme düzesinden, akan eğirme banyosunun pıhtılaşan elyafı aldığı bir eğirme borusuna preslenir. Bu işlem de 67 ila 1330 dtex boyutundaki iplikler için mümkündür
- bobinle eğirme - bu süreç sürekli eğirmeye benzer, ancak lif tamamen pıhtılaşmıştır. Bunun mümkün olabilmesi için, lif pıhtılaşmanın bitmiş olduğu ikinci bir eğirme banyosuna bırakılır. Bu teknik, 1220 ila 2440 dtex arasındaki iplikler için mümkündür.

* Not: 1 dtex = 1 g/10000 m elyaf

Eğirme işleminden sonra lifler yıkanır, bitirilir, kurutulur ve sarılır.

Hali hazırda entegre ve kesikli yıkamaya sahip tesisler bulunmaktadır.

11.2.4 Liyosel lifleri

Liyosel prosesinin merkezinde, selülozun NMMO (N-metil-morfolin-n-oksit) yoluyla doğrudan çözülmesi yer alır. Yüzde 100 biyobozunur çözücü, selülozu herhangi bir kimyasal ön işleme gerek duymadan fiziksel olarak çözebilmektedir.

Bu nedenle, doğranmış hamur NMMO ile karıştırılır. ‘Ön karışımdan’ su çıkarılarak bir çözelti oluşturulur, bu daha sonra süzülür ve filamentleri oluşturmak üzere püskürtme düzelerinden bir sulu NMMO çözeltisine döndürülür.

Islak filamentler kesilir ve kesikli lifler birkaç arıtma sonrası bölümden geçer. Kalıntı NMMO yıkandıktan sonra, eğirme bitişi uygulanır, lif kurutulur ve paketlenir.

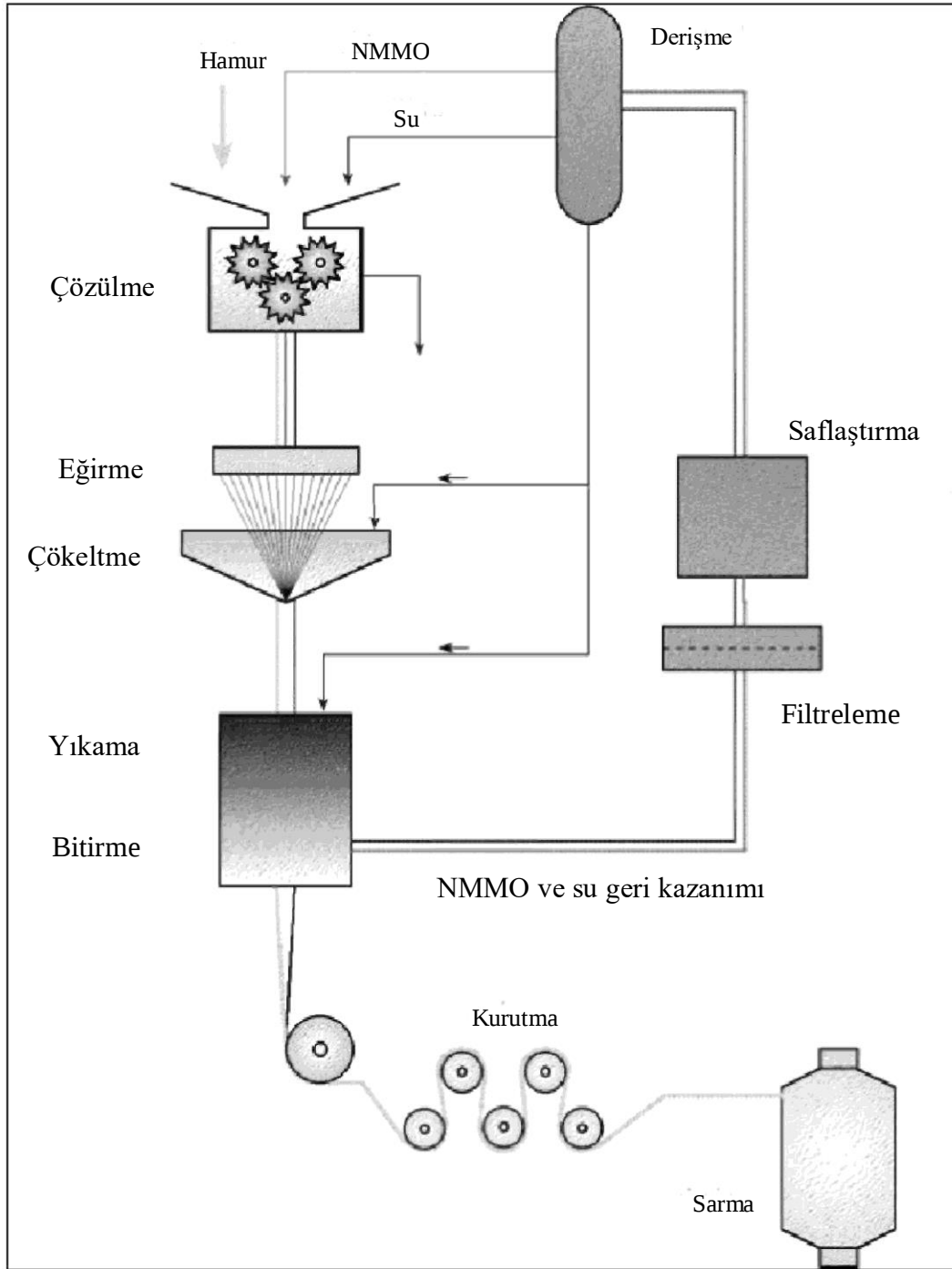
Çok aşamalı bir temizleme işlemi ile çözücünün %99,6'sından fazlası geri kazanılabilir. Ayrıca buharlaştırma aşaması sırasında geri kazanılan su, lif hattının yıkama bölümüne geri dönüştürülür.

Bu, düşük özgül su talebine ve genel olarak düşük çevresel emisyon rakamlarına yol açar.

Genel olarak, süreç aşağıdaki adımları içerir:

- çözünme
- eğirme
- çökeltme
- yıkama
- bitirme
- kurutma.

Şekil 11.2, Liyosel prosesinin basitleştirilmiş bir diyagramını göstermektedir.



Şekil 11.2: Liyosel prosesinin akış şeması
[15, Ullmann, 2001]

11.3 Mevcut emisyon ve tüketim seviyeleri

Viskon prosesi, hem hacim hem de deşarjlar açısından önemli atık su miktarları ile sonuçlanır. Başlıca kaynaklar şunlardır:

- hamur alkalizasyonu ve basınçlı filtrelemeden gelen kullanılmış kostik
- filtreleme ünitelerinin bakımı
- kullanılmış asit eğirme banyosu çözeltisi
- nötr veya alkali (altı) banyolardan/şartlandırma adımlarından tahliyeler
- vakum üniteleri (temaslı yoğunlaştırıcılarla buhar püskürtmeli pompalar, su sızdırmaz pompalar)
- atık gaz yıkama.

Toplam atık su hacmi esas olarak vakum üretimine (buhar püskürtmeli pompalar, kapalı su döngülü salmastralı pompalardan çok daha fazla su tüketir) ve sıkma ve şartlandırma adımlarına bağlıdır. Çeşitli atık su akışlarının yeniden kullanımı ve arıtılması için seçenekler, söz konusu bileşime bağlıdır [46, TWGComments, 2005].

Viskon lif üretim süreçleri için emisyon ve tüketim verileri CIRFS [37, CIRFS, 2004] ve bir Üye Devlet [30, UBA, 2004] tarafından sunulmuştur. Tablo 11.1, kesikli lif verisinin özetini verirken, Tablo 11.2 filament iplikleri özetlemektedir.

	Birim	[37, CIRFS, 2004]	[30, UBA, 2004]	Yorum
Ton ürün başına tüketim				
Enerji	GJ	26,1 - 33,2	28,7	
Proses suyu	t	35 - 130		Düşük değerler yerel su koşullarına bağlı olarak kapalı sistemlere ilişkindir
Soğutma suyu	t	189 - 260		Eğirme banyosu için yoğunlaşma teknolojisine ve yerel su koşullarına bağlıdır
Hamur	t	1,035 - 1,065		Hamur özelliklerine bağlıdır, değerler koşullandırılmış hamura dayalıdır
CS ₂	kg	80 - 100	91	Geri kazanım teknolojisine ve yıkama teknolojisine bağlıdır
H ₂ SO ₄	t	0,6 - 1,03		Yüksek değerler, eğirme banyosunda ve ikinci banyo geri kazanımında daha düşük enerji tüketimine işaret eder, ayrıca lif özelliklerine de bağlıdır
NaOH	t	0,5 - 0,7	0,56	Atık gaz/su arıtma dahil
Zn	kg	2 - 10	20	Lif özelliklerine ve son kullanımlara bağlı olarak
Eğirme bitişi	kg	3 - 5,3		Lif özelliklerine ve son kullanımlara bağlı olarak
NaOCl	kg	0 - 50		Sırasıyla lif özelliklerine ve son kullanımlara, alternatif ağartma maddelerinin kullanımına bağlıdır
Ton ürün başına emisyonlar				
Havaya S	kg	12,5 - 30	17,04 CS ₂ 0,21 H ₂ S	CS ₂ tüketimine bağlıdır
Suya SO ₄ ²⁻	kg	230 - 495		Sülfürik asit tüketimine ve lif özelliklerine bağlıdır
Suya Zn	g	30 - 160	15 - 40	Zn tüketimine ve eğirme banyosu geri kazanım teknolojisine bağlıdır
AOX	g	10 - 20		
KOİ	kg	3,8 - 8	3,3	
Tehlikeli atık	kg	0,2 - 2,0	3	Kamu hizmetleri ve bakım işlemlerinden
Sınırdaki gürültü	dBA	55 - 70		Yerel duruma bağlıdır

Tablo 11.1: Viskon kesikli lif üretimi için emisyon ve tüketim verileri

	Birim	Entegre yıkama ile filament üretimi	Kesikli yıkama ile filament üretimi	Yorum
Ton ürün başına tüketim				
Enerji	GJ	83 - 125	70 - 82	
Su	t	152 - 500	120 - 140	Soğutma ve proses suyu dahil
Hamur	t	1,0 - 1,1	1 - 1,2	Hamur özelliklerine bağlıdır
CS ₂	kg	290 - 300	90 - 100	Geri kazanım teknolojisine ve yıkama teknolojisine bağlıdır
H ₂ SO ₄	t	0,9 - 1,6	0,9 - 1	
NaOH	t	0,7 - 1,0	0,7 - 1	Atık gaz/su arıtma dahil
Zn	kg	10 - 18	8 - 13	Lif özelliklerine ve son kullanımlara bağlıdır
Eğirme bitişi	kg	3 - 24	8 - 18	Lif özelliklerine ve son kullanımlara bağlıdır
NaOCl	kg	0 - 0,2	0	Son kullanımlara ve alternatif ağartma maddelerinin kullanımına bağlıdır
Ton ürün başına emisyonlar				
Havaya S	kg	170 - 210	40 - 60	
Atık su	t	35 - 130	60	
SO ₄ ²⁻ suya	kg	250 - 1000	200 - 350	Sülfürik asit tüketimine ve lif özelliklerine bağlıdır
Suya Zn	g	500 - 3000	100 - 300	Eğirme banyosu geri kazanım teknolojisine ve atık su arıtmasına bağlıdır
AOX	g	7 - 50	5	
KOI	kg	6 - 28	5 - 6	
Tehlikeli atık	kg	0,2 - 5	1 - 5	Kamu hizmetleri ve bakım işlemlerinden
Sınırdaki gürültü	dBA	45 - 70		Yerel duruma bağlıdır

Tablo 11.2: Viskon filament iplik üretimi için emisyon ve tüketim verileri [37, CIRFS, 2004]

12 POLİMER ÜRETİMİ İÇİN MET'İN BELİRLENMESİNDE DEĞERLENDİRİLEBİLECEK TEKNİKLER

Bu bölümde, dokümanın 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 çabalarda bu üçü arasında örtüşmeler olacaktır.

Materyalin ve enerjinin yeniden kullanımıyla beraber önleme, kontrol, en aza indirme ve geri dönüşüm işlemleri de göz önüne alınmıştır.

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

Bu bölümün içeriği, teknikleri kapsayıcı bir şekilde listelememektedir; MET çerçevesinde aynı ölçüde geçerli olabilecek diğer teknikler mevcut olabilir veya geliştirilebilir.

Her bir tekniğin ana hatlarının verilmesinde genel olarak Tablo 12.1'de gösterilen standart yapı kullanılmıştır:

İlgili bilginin türü	Verilen bilginin türü
Tanım	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
Ortamlar arası etkiler	Tekniğin uygulanmasının neden olduğu yan etkiler ve dezavantajlar. Diğerleriyle karşılaştırıldığında söz konusu tekniğe dair çevresel problemler
İşletim verileri	Emisyonlar/atıklar ve tüketime (hammadde, su ve enerji) ilişkin performans verileri. Tekniğin işletilmesi, sürdürülmesi ve kontrolüne dair; tekniğin emniyet boyutu, işletme kısıtlamaları, çıktı kalitesi gibi diğer faydalı bilgiler
Uygulanabilirlik	Tekniğin uygulanması ve güncellenmesine dair faktörlerin değerlendirilmesi (örn. alan mevcudiyeti, prosese özel hususlar)
Ekonomi	Tekniğin kapasitesi ile ilişkin maliyet (yatırım ve işletim) ve olası tasarruflar (örn. hammadde tüketiminin ve atık ücretlerinin azaltılması) hakkında bilgiler
Uygulamanın itici gücü	Tekniğin uygulanma nedenleri (örn. diğer mevzuat, üretim kalitesinde iyileştirme)
Örnek tesisler	Tekniğin kullanımının bildirildiği tesise atıf
Referans literatür	Tekniğe dair daha detaylı bilginin bulunduğu literatür

Tablo 12.1: Bu bölümde açıklanan her bir teknik için bilgi dökümü

12.1 Genel teknikler

12.1.1 Çevre yönetimi araçları

Tanım

En iyi çevresel performans, en iyi teknolojilerin kurulumu ve bunların en verimli ve etkili şekilde kullanılmasıyla elde edilir. Bu durum, EKÖK Direktifinin ‘teknikler’ tanımında da *“hem kullanılan teknolojiyi, hem de tesisin tasarımının, inşasının, bakımını, işletiminin ve hizmet dışı bırakılmasının nasıl gerçekleştirildiğini içerir”* şeklinde ifade edilmektedir.

EKÖK tesisleri için, Çevresel Yönetim Sistemi (ÇYS) işletmecilerin tasarım, inşaat, bakım, işletme ve hizmetten çıkarma hususlarında sistematik ve gösterilebilir bir şekilde kullanabilecekleri bir araçtır. ÇYS’de çevre politikasını geliştirmek, uygulamak, sürdürmek, gözden geçirmek ve izlemeye yönelik bir kurumsal yapı, sorumluluklar, uygulamalar, prosedürler, süreçler ve kaynaklar söz konusudur. Çevre Yönetim Sistemleri, tesisin genel yönetimi ve işletiminin bir parçası oldukları durumlarda en yüksek verim ve etkinliğe ulaşırlar.

Avrupa Birliği’nde, birçok kuruluş EN ISO 14001 veya Eko-yönetim ve denetim programı EMAS temelindeki çevre yönetim sistemlerini gönüllülük esasına dayalı olarak uygulama kararı almıştır. EMAS, EN ISO 14001’in yönetim sistemi gerekliliklerini içermekle birlikte hukuki uyum, çevre performansı ve çalışanların katılımına özel önem atfeder; aynı zamanda yönetim sisteminin dışarıdan doğrulanmasını ve bir kamuoyu 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 (“özeleştirilmiş”) sistemler prensipte *kuruluşu* tüzel kişi olarak kabul etseler de, IPPC Direktifi uyarınca düzenlemeye tabi olan varlığın *tesis* olması nedeniyle (2. Maddede belirtildiği üzere) bu dokümanda 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) çevre politikasının tanımı
- (b) amaç ve hedeflerin planlanması ve belirlenmesi
- (c) prosedürlerin uygulanması ve işletimi
- (d) kontrol ve düzeltici eylem
- (e) yönetimin incelemesi
- (f) çevre raporunun düzenli aralıklarla hazırlanması
- (g) sertifikalandırma kurumu veya harici bir ÇYS doğrulayıcısının onayı
- (h) ömür döngüsü sonunda tesisin kapatılmasına ilişkin tasarımsal hususlar
- (i) daha temiz teknolojilerin geliştirilmesi
- (j) kıyaslama.

Bu özellikler aşağıda olabildiğince detaylı olarak açıklanmıştır. Tamamı EMAS dahilinde olan (a)’dan (g)’ye kadar olan bileşenler konusunda daha detaylı bilgi için, okuyucu aşağıda belirtilen referans literatüre başvurmalıdır.

(a) Çevre politikasının tanımı

Üst yönetim, tesis için aşağıdakileri sağlayan bir çevre politikası tanımlanmasından sorumludur:

- faaliyetlerin özelliklerine, ölçeğine ve çevresel etkilerine uygun olması
- kirlilik önleme ve kontrol taahhüdü içermesi
- ilgili tüm çevresel mevzuat ve tüzüklere ve kuruluşun kabul etmiş olduğu diğer gerekliliklerin tamamına uyacağını taahhüt etmesi
- çevresel amaç ve hedefleri belirleme ve gözden geçirme çerçevesine sahip olması
- belgelenmesi ve tüm çalışanlara ulaştırılması
- kamuya ve ilgili tarafların tümüne açık olması.

(b) Planlama, yani:

- çevre üzerinde önemli etkileri olan veya olabilecek faaliyetleri belirlemek için tesisin çevresel boyutlarını tespit etmeye ve bu bilgileri güncel tutmaya yönelik prosedürler
- tesisin tabi olduğu ve faaliyetlerinin çevresel boyutuna uygulanabilir olan hukuki ve diğer gereklilikleri tespit etmeye ve bunlara erişim sağlamaya yönelik prosedürler
- belgelenen çevresel amaç ve hedefleri, hukuki ve diğer gereklilikleri ve ilgili tarafların görüşlerini dikkate alarak oluşturmak ve gözden geçirmek
- amaç ve hedeflere, ilgili her bir işlev ve düzeyde ulaşılabilmesi için sorumluluk dağılımı ile beraber, bunlara ulaşılmasına dair zaman çizelgesini ve araçları da içerecek şekilde, çevre yönetim programı oluşturmak ve düzenli olarak güncellemek.

(c) Prosedürlerin uygulanması ve işletimi

Prosedürlerin bilindiğinden, anlaşıldığından ve bunlara uyum sağlandığından emin olmak için uygulanan sistemler olması önemlidir; dolayısıyla etkili çevre yönetimi şunları içerir:

(i) Yapı ve sorumluluk

- belirli bir yönetim temsilcisi atamayı da içerecek şekilde; rollerin, sorumlulukların ve yetkililerin tanımlanması, belgelenmesi ve bildirilmesi
- insan kaynakları ve özel yetenekler, teknoloji ve finansal kaynaklar gibi, çevre yönetim sisteminin uygulanması ve kontrolü için temel öneme sahip kaynakların sağlanması.

(ii) Eğitim, farkındalık ve yeterlilik

- 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 prosedürler ile, dışarıdaki ilgili taraflarla diyalog oluşturulmasına ve yine bunlarla ilgili alım, belgeleme ve gerektiğinde yanıt vermeye dair prosedürlerin belirlenmesi ve sürdürülmesi.

(iv) Çalışan katılımı

- öneri sistemleri veya proje bazlı grup çalışmaları ya da çevre komiteleri gibi uygun katılım yollarının sağlanmasıyla, çalışanların yüksek çevre performansı düzeyi elde etmeye yönelik süreçte 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 süreç kontrolü

- hazırlık, başlama, rutin işletim, kapanış ve anormal koşullar olmak üzere her işletim modu için, proseslerin yeterli kontrolünün sağlanması
- temel performans gösterge ve yöntemlerinin ölçümü ve kontrolü için bu parametrelerin belirlenmesi (örn. akış, basınç, sıcaklık, kompozisyon, miktar)
- altında yatan sebepleri tespit etmek için anormal işletim koşullarını belgeleme ve analiz etme, bir daha tekrarlanmamak üzere bunları çözüme kavuşturma (nedenlerin tespit edilmesinin kişileri suçlu bulmanın önüne geçtiği ‘suçlama yok’ kültürünün benimsenmesi faydalı olacaktır).

(vii) Bakım programı

- teçhizatın, normların teknik tanımlarına veya teçhizat hatalarına ve bunların sonuçlarına dayanarak, yapılandırılmış bakım programının oluşturulması
- uygun kayıt tutma sistemleri ve teşhis sistemleri ile bakım programını desteklenmesi
- bakımın planlanması ve yürütülmesi sorumluluğunun açık bir şekilde tahsis edilmesi.

(viii) Acil duruma hazırlık ve müdahale

- kazalar ve acil durumların potansiyelini ve bunlara müdahaleyi ve bunlarla ilişkili olabilecek çevresel etkilerin önlenmesi ve azaltılması için gerekli prosedürlerin tanımlanması ve sürdürülmesi.

(d) Kontrol ve düzeltici eylem, yani:**(i) İzleme ve ölçüm**

- performans takibine dair bilgi takibi dokümanları, ilgili işletim kontrolleri ve tesisin çevresel amaç ve hedeflerine uyumu 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 İzlenmesi konulu Referans belgesi*)
- ilgili çevresel mevzuat ve tüzüklere uyum gösterildiğinin periyodik olarak değerlendirilmesine dair prosedürlerin belirlenmesi ve sürdürülmesi.

(ii) Düzeltici ve önleyici faaliyet

- amaçlar ve hedeflerin yanı sıra, izin koşulları ve diğer hukuki gerekliliklere uyum sağlanmaması halinde bunun ele alınmasına ilişkin yetki ve sorumlulukların tanımlanması, meydana gelen etkilerin azaltılması için harekete geçilmesi; problemin büyüklüğüne uygun ve meydana gelen çevresel etki doğrultusunda, düzeltici ve önleyici eylemi başlatılması ve tamamlanmasına yönelik usullerin tanımlanması ve sürdürülmesi.

(iii) Kayıtlar

- eğitim kayıtları ile denetim ve incelemelerin sonuçları dahil olmak üzere; okunaklı, teşhis ve takip edilebilir çevresel kayıtların teşhisi, korunması ve tahsisine ilişkin prosedürlerin belirlenmesi ve sürdürülmesi.

(iv) Denetim

- çevre yönetim sisteminin planlanan düzenlemelere uygun olup olmadığını ve doğru şekilde uygulanıp uygulanmadığını belirlemek amacıyla; personelle görüşmeleri, tarafsız ve objektif olarak çalışanlar (iç denetim) veya dış taraflar (dış denetim) tarafından yürütülen, bir yazılı raporla sonuçlanan işletim koşulları ve teçhizat denetimi ile kayıt ve doküman incelemesini içeren; denetimin kapsamını, sıklığını ve metodolojileri, ayrıca denetim yürütme ve sonuçlarını bildirmeye ilişkin sorumluluk ve gereklilikleri kapsayan, çevre yönetim sistemi denetimlerine yönelik bir veya birden fazla program ve prosedürler oluşturulması.
- denetimin veya denetim döneminin; faaliyetlerin özelliklerine, ölçeklerine ve karmaşıklıklarına, ilgili çevresel etkilerinin büyüklüğüne, geçmiş denetimlerde tespit edilen sorunların önemine ve aciliyetine ve çevresel sorun geçmişine uygun şekilde, üç yılı geçmeyecek aralıklarda tamamlanması; daha büyük çevresel etkilere sahip karmaşık faaliyetler daha sık aralıklarla denetime tabi tutulur
- denetim sonuçlarının takip edildiğinden emin olmayı sağlayan uygun mekanizmalara sahip olmak.

(v) Hukuki uygunluğun periyodik değerlendirmesi

- mevcut çevresel mevzuata ve tesisin sahip olduğu çevresel izinlerin koşullarına uygunluğun gözden geçirilmesi
- değerlendirmenin belgelendirilmesi.

(e) Yönetim 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) Çevre raporunun düzenli aralıklarla 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. İlgili tarafların bilgi ihtiyaçlarını göz önünde bulundurur ve kamuya açıktır (örn. elektronik yayım, kütüphaneler, vb).

Rapor hazırlanırken, işletmeci ilgili mevcut çevresel performans göstergelerini kullanabilir, ancak seçilen göstergelerin:

- 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. sektör, ulusal ve bölgesel referanslarla uygun karşılaştırmaları mümkün kılması
- v. düzenleme gereklilikleriyle uygun karşılaştırmaları mümkün kılması gerekir.

(g) sertifikalandırma kurumu veya harici bir ÇYS doğrulayıcısının onayı:

- yönetim sistemi, denetim prosedürü ve çevre bildirisinin akredite bir sertifikasyon kurumu veya harici bir ÇYS doğrulayıcısı tarafından incelenmesi ve doğrulanması, doğru uygulandığı takdirde sistemin güvenilirliğini artırabilir.

(h) Ömür döngüsü sonunda tesisin kapatılmasına ilişkin tasarımsal hususlar

- ileriye düşünmek mevcut tesisin kapatılmasını daha kolay, temiz ve ucuz hale getireceğinden; yeni tesis tasarlama aşamasında ünite nihayetinde kapandığı zaman meydana gelecek çevresel etkilerin göz önüne alınması
- tesisin kapatılması, arazi (ve yeraltı suları) için bulaşım riski teşkil eder ve büyük miktarlarda katı atık üretimine sebep olur. Önleyici teknikler prosese özel olmakla birlikte bazı genel noktalar şunları içerebilir:
 - i. yeraltı yapılanmalarından kaçınmak
 - ii. parçaların sökülmesini kolaylaştıran özelliklere yer vermek
 - iii. kolayca kirden arındırılacak yüzey düzlemesini tercih etmek
 - iv. içeride kalan kimyasalları en aza indiren ve boşaltımı veya yıkamayı kolaylaştıran bir teçhizat konfigürasyonu kullanmak
 - v. fazla kapanması mümkün olan, kendi kendine yeterli ve esnek üniteler tasarlamak
 - vi. mümkün olduğu takdirde biyobozunur ve geri dönüştürülebilir materyaller kullanmaktır.

(i) Daha temiz teknolojilerin geliştirilmesi:

- tasarımın olabildiğince erken aşamalarında dahil edilen teknolojilerin 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 bunların devreye alınması için hazırlıklar yapılabilir.

(j) Kıyaslama, yani:

- enerji verimliliği ve enerji koruma faaliyetleri, seçilen girdi materyalleri, Hava emisyonları ve suya deşarjlar (örneğin Avrupa Kirleticiler Emisyonu Kayıtları EPER kullanılarak), su tüketimi ve atık üretimi gibi konularda sektör, ulusal veya bölgesel referanslar ile sistematik ve düzenli karşılaştırmalar yürütmek.

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 doğru yürütülen dış doğrulamaya tabi tutulduğunda ÇYS'nin güvenilirliğini artırabilir. EMAS, çevre raporlarıyla sağladığı kamu etkileşimi, ve mevcut çevresel mevzuata uyumu 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 uyum sağlanması, tesisin izin koşullarını ve diğer çevresel amaç ve hedeflerine daima ulaşmasını sağlayacaktır.

Çevre yönetim sistemleri tipik olarak tesisin çevre performansının sürekli olarak geliştirilmesine yöneliktir. Ne kadar kötü bir noktadan başlanırsa, kısa vadede o kadar önemli sonuçlar beklenebilir. Tesisin çevre performansı halihazırda zaten iyiye; sistem, işletmecinin yüksek performans düzeyini korumasına yardımcı olur.

Ortamlar arası etkiler

Çevre yönetimi teknikleri, EKÖK Direktifinin bütünleşik yaklaşımı ile tutarlı bir şekilde, genel çevresel etkilere değinmek üzere tasarlanmıştır.

İşletim verileri

Spesifik bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Yukarıda açıklanan bileşenler, genel olarak tüm EKÖK tesislerine uygulanabilir. ÇYS'nin kapsamı (örn. detaylılık düzeyi) ve niteliği (örn. standardize veya değil), genel olarak tesisin özellikleri, ölçeği ve karmaşıklığının yanı sıra muhtemel çevresel etki yelpazesi ile ilişkilendirilebilir.

Ekonomi

İyi bir ÇYS'nin uygulamaya koyulması ve sürdürülmesine ilişkin masrafların ve ekonomik getirilerin tam olarak belirlenmesi zordur. Aşağıda bir takım çalışmalar sunulmaktadır. Ancak bunlar yalnızca örnek niteliğindedir ve sonuçları tümüyle tutarlı değildir. AB'nin tüm sektörlerini temsil edici olmayabilirler, bu nedenle ihtiyatlı bir şekilde incelenmeleri gerekir.

1999 yılında İsveç'te gerçekleştirilen bir araştırmada, İsveç'teki ISO sertifikalı ve EMAS kayıtlı 360 şirketin tamamına bir anket yapılmıştır. Yüzde 50'lik cevap oranıyla, diğer hususların yanında şu sonuçlara varılmıştır:

- ÇYS'yi yürürlüğe koyma ve işletme maliyetleri yüksektir fakat çok küçük şirketler haricinde makul ölçüdedir. Harcamaların gelecekte azalması beklenmektedir
- ÇYS'nin diğer yönetim sistemleriyle daha yüksek düzeyde koordinasyonu ve entegrasyonunun sağlanması, masrafların azaltılmasının muhtemel bir yolu olarak görülmektedir
- çevresel amaç ve hedeflerin yarısı, bir yıl içerisinde tasarruflar ve/veya artan gelirler şeklinde kar getirmektedir
- en yüksek tasarruflar enerji, atık işleme ve hammadde harcamalarının azaltılması ile elde edilmiştir
- şirketlerin büyük bir bölümü, piyasadaki 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.

Bir takım araştırmalar² şirketin büyüklüğü ile ÇYS uygulamanın maliyetinin ters orantılı olduğunu göstermektedir. Benzer bir ters orantı, sermaye yatırımının kar getirme süresi için de mevcuttur. Her iki unsur da, KOBİ'lerde ÇYS uygulanmasının fayda maliyet ilişkisinin büyük şirketlere göre daha elverişsiz olduğuna işaret etmektedir.

İsviçre'deki bir araştırmaya göre, ISO 14001'in kurulması ve uygulanmasının ortalama maliyeti değişiklik gösterebilir:

- 1 ila 49 çalışanı olan şirketler için: ÇYS kurulumu 64000 İsviçre Frangı (44000 Avro) ve uygulaması yılda 16000 İsviçre Frangı (11000 Avro)
- 250'den fazla çalışana sahip endüstriyel sahalar için: ÇYS kurulumu 367000 İsviçre Frangı (252000 Avro) ve uygulaması yılda 155000 İsviçre Frangı (106000 Avro)

² Ör. Klemisch H. ve R. Holger, *Umweltmanagementsysteme in kleinen und mittleren Unternehmen – Befunde bisheriger Umsetzung*, KNI Papers 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 masrafları temsil etmeyebilir, zira gerçek masraflar aynı zamanda 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 dalların EMAS masrafları için aşağıdaki rakamlara işaret etmektedir. Bu rakamların, yukarıda bahsi geçen İsviçre merkezli araştırmadaki rakamlardan çok daha düşük olduğu fark edilecektir. Bu, ÇYS’nin masraflarını belirleme zorluğunu doğrulayıcı niteliktedir.

İnşaat maliyetleri (EUR):

asgari	- 18750
azami	- 75000
ortalama	- 50000

Doğrulama maliyetleri (EUR):

asgari	- 5000
azami	- 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 kar getirme süresi hakkında bilgi vermektedir. Örneğin, 80000 Avro’nun üzerindeki uygulama masrafları için, yaklaşık bir buçuk yıllık bir kar getirme süresine denk gelen, yıllık 50000 Avro’luk ortalama tasarruf olduğu görülmüştür.

Sistemin doğrulamasına ilişkin harici masraflar, Uluslararası Akreditasyon Forumu tarafından yayımlanan kılavuz yardımıyla hesaplanabilir (<http://www.iaf.nu>).

Uygulamanın itici güçleri

Çevresel yönetim sistemleri birçok avantaj sağlayabilir, örneğin:

- şirketin çevresel boyutlarına dair daha iyi bir anlayış
- karar verme mekanizmasının dayanaklarının iyileştirilmesi
- personel motivasyonunun artırılması
- işletim masraflarının azaltılması ve ürün kalitesinin artırılmasında ek fırsatlar
- çevre performansının iyileştirilmesi
- şirket imajının iyileştirilmesi
- yükümlülükler, sigorta ve uygunsuzluk masraflarının azaltılması
- çalışanlar, müşteriler ve yatırımcılar için artan cazibe
- düzenleyicilerin güveninin artması, düzenleyici gözetimin azalmasına neden olabilir
- 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’a özeldir. Bu iki standardize sistem, bir dizi EKÖK tesisinde uygulanmaktadır. Örnek olarak, 2002 Haziran itibarıyla AB kimyasal ve kimyasal ürünler endüstrisinde yer alan 357 kuruluş (NACE kodu: 24) EMAS kayıtlıdır ve bunların çoğu EKÖK tesisi olarak faaliyet göstermektedir.

Birleşik Krallık’ta, İngiltere ve Galler Çevre Ajansı 2001 yılında EKK (EKÖK’ün ilk hali) düzenlemesine tabi tesislerle bir anket düzenlemiştir. Burada anketin katılımcılarının %32’sinin

(EKK tesislerinin %21'i) ISO 14001 sertifikalı, %7'sinin de EMAS kayıtlı olduğu görülmüştür. Birleşik Krallık'taki tüm çimento fabrikaları (yaklaşık 20 adet) ISO 14001 sertifikalıdır ve büyük bölümü EMAS kayıtlıdır. ÇYS uygulamanın (standardize olma gerekliliği aranmaksızın) EKK lisanslarında gerekli kılındığı İrlanda'da, yaklaşık 500 lisanslı tesisten 100 kadarı ISO 14001'e uygun ÇYS'ye sahiptir, diğer 400 tesis ise standart dışı bir ÇYS uygulamaktadır.

Referans literatür

(Kurumların bir Topluluk eko-yönetim ve denetim planına (EMAS) gönüllü katılımına olanak veren 761/2001 (AK) sayılı Avrupa Parlamentosu ve Konsey Yönetmeliği, Resmi Gazete L 114, 24/4/2001, <http://europa.eu.int/comm/environment/emas/indexen.htm>)

(EN ISO 14001:1996, <http://www.iso.ch/iso/en/iso9000-14000/iso14000/iso14000index.html>; <http://www.tc207.org>)

12.1.2 Teçhizat tasarımı

Tanım

Proses kapları, atıl gazların neden olduğu basınç oluşumunu önlemek için havalandırma delikleriyle donatılmıştır. Bu hava delikleri ayrıca acil durumlarda ve bakım öncesinde teçhizatın basınçsızlaştırılması ve yıkanmasında kullanılır. Büyük akışlar nedeniyle arıtma sistemini aşırı yükleyebilecek büyük tahliye delikleri hariç, havalandırma delikleri genellikle hava kirliliği kontrol teçhizatına bağlanır.

Tahliye deliklerinden sızıntıları önlemek için, muhtemelen öncesindeki bir 'güvenlik riski analizine' dayanarak emniyet vanaları ile birlikte patlama diskleri kullanılabilir. Patlama diskleri ile emniyet valfi arasındaki basınç, herhangi bir sızıntıyı tespit etmek için izlenir. Emniyet vanaları bir yakma fırınına bağlıysa, patlama diskleri gerekli olmayabilir.

Kaçak hava kirlitici emisyonlarını önlemek veya en aza indirmeye yönelik teknik hususlar şunları içerir:

- körüklü veya çift salmastralı vanaların ya da eşit derecede verimli teçhizatın kullanılması. Körüklü vanalar özellikle yüksek derecede toksik hizmetler için önerilir
- manyetik tahrikli veya salmastrasız pompaların ya da çift salmastralı ve sıvı bariyerli pompalar
- manyetik tahrikli veya salmastrasız kompresörlerin ya da çift salmastralı ve sıvı bariyerli kompresörler
- manyetik tahrikli veya salmastrasız karıştırıcıların veya çift salmastralı ve sıvı bariyerli karıştırıcılar
- flanş (konektör) sayısının en aza indirilmesi
- etkili contalar
- kapalı örnekleme sistemleri
- kapalı sistemlerde bulaşık atıkların drenajı
- havalandırma çıktılarının toplanması.

Elde edilen çevresel faydalar

UOB emisyonlarının önlenmesi ve azaltılması.

Ortamlar arası etkiler

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

İşletim verileri

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulanabilirlik

Genel olarak tüm prosesler için uygulanabilir.

Ekonomi

	Mekanik salmastra	Manyetik tahrikli	Salmastrasız	Çift salmastra + sıvı bariyeri
Pompalar	100	120 - 170	130 - 170	130 - 250
Kompresörler	100	u/d	u/d	120
Çalkalayıcı	100	120 - 150	120 - 150	130 - 250

Tablo 12.2: Teçhizat tasarımında maliyet faktörleri

Duruma bağlı olarak uygulama farklı maliyetler getirebilir. Tablo 12.3'te gösterilen veriler, bir polietilen üreticisinin merkezi maliyet tahmin departmanının bir tahminine dayanmaktadır.

	Sıfırdan tesis		Mevcut tesisin uyarlanması	
	MET olmayan tasarım pompası	MET tasarım pompası	Kolay değiştirme	Zor değiştirme
Pompa satın alma maliyeti	100	140	140	140
Kurulum maliyeti	160	160	100	200
Temel ve detaylı mühendislik	40	50	40	100
Mevcut pompanın sökülmesi	0	0	20	60
Toplam	300	350	300	500
MET elde etmek için ek maliyetler	-	50	300	500

Tablo 12.3: Yeni pompa uygulanmasının mali boyutu

Uygulamanın itici gücü

Çevre ve güvenlik nedenleri.

Örnek tesisler

Daha fazla detay gönderilmedi.

Referans literatür

[1, APME, 2002, 2, APME, 2002, 3, APME, 2002]

12.1.3 Kaçak kayıp değerlendirme ve ölçümü

Açıklama

İyi bir kaçak kayıp ölçüm ve onarım programı, bileşenlerin doğru şekilde hesaplanmasını ve bir veritabanının oluşturulmasını gerektirir. Veritabanında, en yüksek kaçak kayıp potansiyeline sahip unsurları belirlemek ve endüstri standardı sızıntı faktörlerinin uygulanmasını kolaylaştırmak için bileşenler tür, hizmet ve proses koşulları açısından sınıflandırılır. Elde edilen deneyim, bu standart faktörlerin uygulanmasının, tesisten kaynaklanan toplam kaçak emisyonların olduğundan fazla tahmin edilmesine yol açabileceğini göstermiştir. Erişilebilir bileşenler, kaynakları belirli bir eşik düzeyine göre ‘sızdıyor’ veya ‘sızdırmıyor’ olarak tanımlayan yerleşik bir teknikle (örn., USEPA 21) tarandığında daha doğru tahmin elde edilir. Kaçak kayıp tahminlerinin genel anlamda doğruluk düzeyini iyileştirmek üzere, sızdırmayan ve sızdıran bileşenlerin yüzde hesabı uygulanır.

Bir dizi karşılaştırılabilir tesis üzerinden geliştirilen spesifik korelasyonlar uygulandığında da doğru sonuçlar elde edilebilir.

Daha fazla bilgi LVOC MET-Ref 5.3.1.3'te bulunabilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Tesisin bakım ve onarım programı açıklanan yollarla optimize edilerek UOB emisyonlarının azaltılması sağlanır.

Ortamlar arası etkiler

Ortamlar arası etki yoktur.

İşletim verileri

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulanabilirlik

Tüm prosesler için uygulanabilir.

Ekonomi

Bir kaçak ölçüm programının maliyeti, tüm flanşların %25'ini ve önceki yıl onarılan flanşları kapsayan bir yıllık ölçüm programına dayalı olarak hat başına 20000 ila 30000 Avro arasında tahmin edilmektedir. (Maliyet, proses tipine ve takılan flanş sayısına bağlı olarak değişebilir)

Uygulamanın itici gücü

Uygulama, monomer ve/veya çözücü emisyonlarını azaltmak için ekonomik olduğu kadar çevresel nedenlerden de kaynaklanmaktadır.

Örnek tesisler

Spesifik korelasyonlar için örnek Avrupa tesisleri, VCM ve EDC kaçak emisyonlarının ve su sızdırmaz gaz tutuculardan gelen emisyonların miktar ölçümü için spesifik korelasyonları benimsemiş ECVM üye şirketlerinin tesisleridir. Her ikisi için de örnek bir tesis, Belçika, Jemeppe'deki SolVin tesisidir.

Referans literatür

[2, APME, 2002, 3, APME, 2002] [9, ECVM, 2004, 10, ECVM, 2001]

12.1.4 Teçhizat izleme ve bakımı

Tanım

Bileşen ve hizmet veritabanının kurulması, rutin bir izleme ve bakım (M&M) programı veya sızıntı tespit ve onarım (LDAR) programı için temel sağlar. Bileşenlerin sızıntı oranları, bir organik buhar analizörü kullanılarak düzenli olarak kontrol edilir. Sızdıran bileşenler onarım için ve gelecekte izlenmek üzere tespit edilir. Zamanla, bakım çalışmalarının etkili bir şekilde hedeflenmesini ve/veya tasarımı iyileştirmeyi sağlayan öncelikli alanların ve kalıcı kritik bileşenlerin bir resmini oluşturmak mümkündür.

Daha fazla bilgi LVOC MET-Ref ve MON MET-Ref'te bulunabilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Optimize edilmiş bakım ve izleme sayesinde, kaçak UOB emisyonları azaltılır.

Ortamlar arası etkiler

Ortamlar arası etki yoktur.

İşletim verileri

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulanabilirlik

Tüm prosesler için uygulanabilirdir.

Ekonomi

LDAR uygulama maliyetleri yaklaşık olarak bildirilmektedir:

- İlk yılda 4,5 EUR/ölçüm noktası (emisyon noktalarının haritasının çıkarılması, LDAR programının hazırlanması, emisyonların ölçümü, onarımlar yapılmadan önce ve sonra emisyonların raporlanması, ikinci ölçüm (onarımlardan sonra))
- Takip eden yıllarda 2,5 EUR/ölçüm noktası.

Uygulamanın itici gücü

Uygulama, monomer ve/veya çözücü emisyonlarını azaltmak için ekonomik olduğu kadar çevresel nedenlerden de kaynaklanmaktadır.

Örnek tesisler

Daha fazla detay gönderilmedi.

Referans literatür

[2, APME, 2002, 3, APME, 2002]

12.1.5 Toz emisyonlarının azaltılması

Tanım

Peletlerin pnömatik olarak taşınması ve pelet tozsuzlaştırma ünitelerinin çalıştırılması için kullanılan hava, toz ve cüruf parçacıkları içerir. Genel olarak, polimerin yoğunluğu toz ve cüruf oluşumunu etkiler ve daha yüksek polimer yoğunluğu daha fazla toz oluşumuna yol açarken, daha düşük polimer yoğunluğu cüruf oluşumuna yatkınlığı artıracaktır. Tozun salınma potansiyeli mevcuttur, cüruf ise üründe kalır veya atık polimer olarak toplanır. MET'in belirlenmesinde toz emisyonunu azaltmak için aşağıdaki teknikler ve iyi işletim uygulamaları dikkate alınacaktır:

- tasarım basıncı kısıtlamaları nedeniyle yoğun faz taşımaya yükseltme her zaman mümkün olmasa da, yoğun taşıma, toz emisyonlarını önlemek için seyreltik faz taşımaya göre daha verimlidir
- seyreltik faz taşıma sistemlerinde hızların mümkün olduğunca düşürülmesi
- taşıma hatlarında toz oluşumunun yüzey işlemleri ve boruların düzgün hizalanması yoluyla azaltılması
- tozsuzlaştırma ünitelerinin hava çıkışlarında siklon ve/veya filtrelerin kullanılması. Özellikle ince tozlar için torba filtre sistemlerinin kullanılması daha etkilidir.
- yaş yıkayıcıların kullanımı.

Daha fazla bilgi CWW MET-Ref'te bulunabilir (bkz. 3.5.3.2.)

Elde edilen çevresel faydalar

Toz emisyonlarının azaltılması.

Ortamlar arası etkiler

Basıncı düşüşüyle ilişkili enerji gereksinimleri.

İşletim verileri

Yoğun faz taşıma için yatırım maliyetleri, seyreltik faz taşımaya göre yaklaşık %15 daha yüksektir. Daha fazla yüksek basınç düşüşü/daha fazla akış nedeniyle seyreltik faz taşımının enerji tüketimi daha yüksektir. Yoğun veya seyreltik faz taşıma uygulaması ürüne bağlıdır. Aşınmaya duyarlı ürünlerin seyreltik faz taşınması tavsiye edilmez ve topaklanmaya meyilli ürünlerde yoğun faz taşınması uygulanmaz.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulamanın itici gücü

Çevresel ve yasal nedenler.

Örnek tesisler

Daha fazla detay gönderilmedi.

Referans literatür

[2, APME, 2002, 3, APME, 2002]

12.1.6 Tesiste durdurma ve başlatmanın en aza indirilmesi

Tanım

Bilgisayarla izleme destekli işletimsel kararlılık, kontrol sistemleri ve teçhizat güvenilirliği iyileştirilerek tesisteki durdurma ve başlatma ihtiyacı en aza indirilir. Standarttan ayrılan koşulların zamanında tespit edilmesi ve ardından kontrollü bir kapatma prosesinin uygulanmasıyla acil durdurmalardan kaçınılabilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Acil durdurmalar dahil olmak üzere kapatma ve başlatma işlemlerinin en aza indirilmesi ile, UOB emisyonlarının yanı sıra toz da azaltılır.

Ortamlar arası etkiler

Ortamlar arası etki yoktur.

İşletim verileri

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulanabilirlik

Tüm prosesler için uygulanabilir.

Ekonomi

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulamanın itici gücü

Uygulama, çevresel nedenlerin yanı sıra ürün, monomer ve çözücü kaybını azaltmaya yönelik ekonomik nedenlerden de kaynaklanmaktadır.

Örnek tesisler

Referans literatür

[2, APME, 2002, 3, APME, 2002]

12.1.7 Muhafaza sistemleri

Tanım

Tesis başlatma, kapatma ve acil durdurma sırasında oluşan emisyonlar, çevreye emisyonlarını önlemek için bir muhafaza sistemine gönderilir. Reaksiyona girmemiş monomerler, çözücüler, polimerler vb. olabilen malzeme içeriği mümkünse geri dönüştürülür veya örneğin belirsiz polimer kalitesi durumunda yakıt olarak kullanılır.

Elde edilen çevresel faydalar

Salınan reaktör içeriğinin muhafazası ile, çevreye toz ve hidrokarbon emisyonları önlenir.

Ortamlar arası etkiler

Muhafaza edilen malzeme prosese geri dönüştürülebilir ve/veya yakıt olarak kullanılabilir.

İşletim verileri

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulanabilirlik

Yüksek basınçlı PE prosesi dışındaki tüm prosesler için uygulanabilir.

Ekonomi

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulamanın itici gücü

Uygulama, çevresel nedenlerin yanı sıra ürün, monomer ve çözücü kaybını azaltmaya yönelik ekonomik nedenlerden de kaynaklanmaktadır.

Örnek tesisler

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Referans literatür

[2, APME, 2002, 3, APME, 2002]

12.1.8 Su kirliliği önleme

Tanım

Tesis içindeki proses atık suları ve drenaj veya kanalizasyon sistemleri, korozyona dayanıklı malzemelerden yapılmıştır ve yeraltı boru hatlarından kayıp riskini azaltmak için sızıntıları önleyecek şekilde tasarlanmıştır. Muayene ve onarımı kolaylaştırmaya yönelik olarak yeni tesislerde ve sonradan eklenen sistemlerde atık su toplama sistemleri iki şekilde olabilir:

- yer üstüne yerleştirilmiş borular ve pompalar
- muayene ve onarım için erişilebilir kanallara yerleştirilmiş borular.

Su kirliliğini önleme önlemleri, aşağıdakiler için ayrı atık su toplama sistemlerini içerir:

- bulaşık proses atık suyu
- sızıntılar ve proses tesisi alanlarından gelen soğutma suyu ve yüzey akıntısı vb. diğer kaynaklar nedeniyle bulaşık olması muhtemel su
- bulaşık olmayan su.

Daha fazla bilgi LVOC MET-Ref ve CWW MET-Ref'te bulunabilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Atık suyun iyileştirilmiş yönetimi ve kontrolü.

Ortamlar arası etkiler

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

İşletim verileri

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulanabilirlik

Genel olarak polimer üretilen tüm proseslerde uygulanabilir. Bununla birlikte, eski bir tesiste tadilat ile ayrı bir atık su toplama sistemi kurulması zor olabilir.

Ekonomi

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulamanın itici gücü

Çevresel ve ekonomik nedenler.

Örnek tesisler

Daha fazla detay gönderilmedi.

Referans literatür

[11, EVCM, 2002, 13, Uluslararası Sentetik Kauçuk Üreticileri Enstitüsü, 2002, 27, TWGComments, 2004]

12.1.9 Ürün bitirme bölümünden ve reaktör havalandırma deliklerinden gelen hava tahliye akışlarının arıtım sonrası

Tanım

Ürün bitirme bölümünden ve reaktör havalandırma deliklerinden gelen hava tahliyelerindeki UOB'leri arıtmak için termal veya katalitik gaz yakma teknikleri değerlendirilmelidir. Diğer bir seçenek ise bu akımı varsa bir fırına göndermektir.

Bitirme bölümünden gelen akışları arıtma ihtiyacı, üretim veya ekstrüzyon bölümünden gelen ürünlerdeki kalıntı UOB seviyesine bağlıdır. Tablo 12.4, UOB için farklı arıtma sonrası tekniklerin bir özetini göstermektedir:

Teknik	Arıtma verimliliği	Enerji tüketimi	CO ₂ emisyonu
Emisyonun kaynaktan azaltılması	% 100	0	0
Yakıt olarak toplama ve fırına gönderme	% 99,5	tasarruf	0
Toplama ve yakma fırınına gönderme	% 99	Artar	Artar
Toplama ve tutuşturucuya gönderme	% 98 - 99	Artar	Artar

Tablo 12.4: UOB arıtma tekniklerinin etkinliği ve çapraz medya etkileri

Daha fazla bilgi CWW MET-Ref, LVOC MET-Ref ve ESB MET-Ref'te bulunabilir.

Elde edilen çevresel faydalar

UOB emisyonlarının azaltılması.

Ortamlar arası etkiler

Termal ve katalitik yakma tekniklerinin uygulanması, enerji tüketimini ve CO₂ emisyonlarını artıracaktır.

İşletim verileri

Gazın kalori değeri 11 MJ/Nm³'ten yüksek olduğunda, tutuşturucu verimi %98 - 99'dur.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir. Ancak bu teknikler, akışta klorlu organik bileşikler bulunduğunda uygulanmaz. Klorlu bileşiklerin, önceki prose adımlarında sıyırma veya yoğunlaştırma teknikleri ile atık gazlardan zaten uzaklaştırılmış olması gerekir.

Reaktör havalandırmaları, damıtma havalandırmaları, çözücü işlemleri ve fırınlarda, kurutucularda ve ocaklarda gerçekleştirilen prosesler dahil olmak üzere, neredeyse tüm UOB kaynaklarından gelen emisyonları azaltmak için termal oksitleyiciler kullanılır. Bunlar, akıştaki küçük dalgalanmaları kaldırabilir; ancak aşırı dalgalanmalar tutuşturma gerektirir. Düşük yüklü atık gazlar beslendiğinde yakıt tüketimleri yüksek olabilir, bu nedenle termal üniteler orta ila yüksek UOB yüklerine sahip nispeten küçük proses uygulamalarına en uygundur.

Katalitik oksitleme, çeşitli sabit kaynaklardan gelen emisyonları azaltmak için kullanılır. Ana emisyon kaynağı çözücü buharlaşmasından kaynaklanan UOB'lerdir ve katalitik oksitleme bu kategorideki birçok endüstri sektörü tarafından yaygın olarak kullanılmaktadır.

Ekonomi

Bir poliolefin tesisi için, toplama sistemi içeren bir termal oksitleyicinin yatırım maliyetleri hat başına 3 milyon ila 6 milyon Avro arasındadır (100 ila 200 kt/yıl PE). Uygun bir fırın mevcutsa, toplama ve fırına gönderme maliyetleri hat başına 1 milyon ila 2 milyon Avro arasındadır.

Uygulamanın itici gücü

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Örnek tesisler

Daha fazla detay gönderilmedi.

Referans literatür

[3, APME, 2002, 8, Avrupa Komisyonu, 2003, 19, ESIG, 2003]

12.1.10 Tutuşturma sistemleri ve tutuşturulan akımların en aza indirilmesi

Tanım

Polimer üretim proseslerinde başlıca potansiyel süreksiz emisyon kaynaklarından biri reaktör sistemidir. Reaktör sistemlerinden kaynaklanan süreksiz emisyonlar, tesis çalıştırma (örneğin tahliye), kapatmalar ve acil durdurmalar sırasında meydana gelir.

Tutuşturma sistemleri, süreksiz emisyonları artırmak için kullanılır. Tutuşturma sistemlerinde emisyonları en aza indirmek için yüksek verimli yanma uçları ve duman oluşumunu bastırmak için buhar enjeksiyonu kullanılır. Tutuşturmaya gönderilen potansiyel akışlar şunları içerebilir:

- başlatma ve kapatma sırasında gaz halindeki hidrokarbon tahliyesi akışları
- proseslerde etkisiz madde birikimini kontrol eden etilen tahliye akışları
- ara ürün temizleme bölümünden çıkan hidrokarbon buharları

Tutuşturma sistemine gönderilecek hidrokarbon akışları aşağıdaki yollarla en aza indirilir:

- başlatma ve kapatma sırasında gaz halindeki hidrokarbon tahliyesi akışları:
 - başlatma işleminden önce üniteye O₂ içeriğini ortadan kaldırmak için azot kullanarak hidrokarbon tahliyesi ihtiyacının azaltılması
- proseslerde etkisiz madde birikimini kontrol etmek için kullanılan etilen tahliye akışları:
 - yeniden işleme için hafif hidrokarbon kompleksine geri dönüşüm
 - yakıt olarak tahliye etileninin kullanımı
 - etkisiz maddeleri ve daha yüksek hidrokarbonları gidermek için ayrı bir damıtım saflaştırma ünitesinin kurulması.

Son teknik, tutuşturmaya tamamen ortadan kaldırmamakla birlikte azaltacaktır:

- ara ürün temizleme bölümünden çıkan hidrokarbon buharları:
 - hidrokarbon tahliyesi, kapalı döngü azot tahliye/yoğunlaştırma sisteminin uygulanmasıyla büyük ölçüde azaltılabilir.

Daha fazla bilgi CWW MET-Ref'te bulunabilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Salınan reaktör içeriğinin tutuşturulmasıyla havaya hidrokarbon emisyonları önlenir ve toz emisyonları azaltılabilir.

Ortamlar arası etkiler

Malzemenin tutuşturulması CO₂ emisyonlarının artmasına neden olur. Tutuşturma sırasında ortaya çıkan gürültü de önemli bir husustur.

İşletim verileri

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulanabilirlik

Yüksek basınçlı PE prosesi ve PVC proseslerindeki klorlu gaz akışları dışındaki tüm proseslere uygulanabilir. Düşük atık gaz akımlarının yakılması için, daha az gürültü ve ışık emisyonuna sahip olan zeminde tutuşturucu sistemleri daha uygundur.

Ekonomi

Toplam maliyet, bağlanacak polimerizasyon ünitelerinin sayısına bağlıdır ve yükseltilmiş tutuşturucu ve bağlantı hatları için 3 milyon ila 5 milyon Avro arasında değişmektedir.

Uygulamanın itici gücü

Mevcut değil.

Örnek tesisler

Daha fazla detay gönderilmedi.

Referans literatür

[2, APME, 2002, 3, APME, 2002]

12.1.11 Kojenerasyon tesislerinden gelen enerji ve buharın kullanımı

Tanım

Tipik bir kojenerasyon sistemi, bir motor ve bir buhar türbininden veya bir elektrik jeneratörünü çalıştıran yanma türbininden oluşur. Atık ısı eşanjörü, sıcak su veya buhar üretmek için motordan ve/veya dışa atım gazından atık ısıyı geri kazanır. Kojenerasyon, elektriği ve proses ısını ayrı ayrı üretmek için gerekenden %10 ila %30 daha az yakıtla belirli bir miktarda elektrik enerjisi ve proses ısısı üretir.

Kojenerasyon normalde tesis üretilen buharı kullandığında veya üretilen buhar için bir çıkışın mevcut olduğu durumlarda kurulur. Üretilen elektrik santral tarafından kullanılabilir veya ihraç edilebilir. [27, TWGYorumları, 2004]

Elde edilen çevresel faydalar

Yakıt kullanımının genel verimliliği % 90'a kadar çıkarılır.

Ortamlar arası etkiler

Kojenerasyon tesisi, yalnızca enerji maliyetlerini değil, aynı zamanda enerji üretiminin neden olduğu emisyonları da azaltır.

İşletim verileri

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulanabilirlik

Kojenerasyon sisteminin kullanımı, Tablo 12.5'teki verilerde görüldüğü üzere, uygulanabilirlik açısından yalnızca büyük miktarda enerji tüketen tüketicilerle sınırlı değildir.

Gerekli olduğunda, civarda olası çıkış yerleri bulunmalıdır.

Birim	Elektrik enerjisi	Verimlilik %		
		Elektriksel dönüşüm	Termal geri kazanım	Genel kojenerasyon
Nispeten küçük olan pistonlu gaz motorları	10 - 500 kW	20 - 32	50	74 - 82
Nispeten büyük olan pistonlu gaz motorları	500 - 3000 kW	26 - 36	50	76 - 86
Dizel motorlar	10 - 3000 kW	23 - 38	50	73 - 88
Nispeten küçük gaz türbinleri	800 - 10000 kW	24 - 31	50	74 - 81
Nispeten büyük gaz türbinleri	10 - 20 MW	26 - 31	50	78 - 81
Buhar türbinleri	10 - 100 MW	17 - 34	-	-

Tablo 12.5: Farklı büyüklükteki kojenerasyon sistemlerinin enerji verimliliği

Ekonomi

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulamanın itici gücü

Ekonomik ve çevresel nedenler.

Örnek tesisler

Daha fazla detay gönderilmedi.

Referans literatür

[1, APME, 2002, 3, APME, 2002, 7, California Enerji Komisyonu, 1982]

12.1.12 Ekzotermik reaksiyon ısısının düşük basınçlı buhar üretimi yoluyla geri kazanımı

Tanım

Çıkarılan reaksiyon ısısı, ön ısıtma amaçlarına (örn., boru şeklindeki işlemler, yüksek basınçlı ayırıcılar veya LDPE işlemlerindeki boru tipi reaktörler), diğer iç kullanıma veya dış kullanıcıya ihracata yönelik olarak düşük basınçlı buhar üretmek için kullanılabilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Enerji tüketiminin azaltılması.

Ortamlar arası etkiler

Bilinen ortamlar arası etki yoktur.

İşletim verileri

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulanabilirlik

Bu teknik çeşitli proseslerde uygulanabilir, ancak esasen üretilen buhara talip müşterilerin bulunduğu entegre tesislerde uygulanır.

Ekonomi

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulamanın itici gücü

Ekonomik ve çevresel nedenler.

Örnek tesisler

Daha fazla detay gönderilmedi.

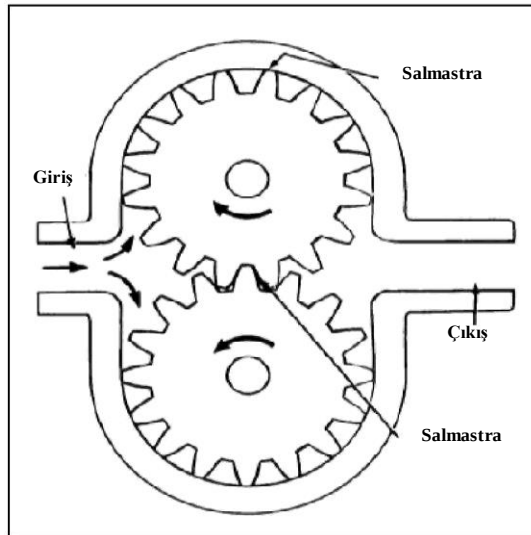
Referans literatür

[2, APME, 2002]

12.1.13 Ekstrüzyon cihazı yerine veya ekstrüzyon cihazıyla birlikte dişli pompa kullanımı

Tanım

Şekil 12.1'de şematik olarak gösterilen dişli pompalar, ürünü peletlemek için basınç oluşturmada ekstrüzyon cihazlarından daha yüksek enerji verimliliğine sahiptir. Ancak, polimerlerin eritilmesi ve katkı maddelerinin erimiş polimerde verimli bir şekilde dağıtılması gerektiğinden, dişli pompaların kullanımı kısıtlı olabilir.



Şekil 12.1: Bir dişli pompanın şematik görünümü

Elde edilen çevresel faydalar

Dişli pompalar ekstrüzyon cihazlarından daha az enerji tüketir ve bu nedenle enerji tüketimini azaltmak için kullanılır.

Ortamlar arası etkiler

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

İşletim verileri

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulanabilirlik

Bu teknik, polimerin halihazırda erimiş halde olduğu durumlarda uygulanabilir. Bazı durumlarda polimerin peletlenmesi, bu dokümanın kapsamı dışında kalan bir ilave işlem olan bileştirme işleminin ardından gerçekleştirilir.

Ekonomi

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulamanın itici gücü

Ekonomik nedenler.

Örnek tesisler

Daha fazla detay gönderilmedi.

Referans literatür

[2, APME, 2002]

12.1.14 Bileşik oluşturma ekstrüzyonu

Tanım

Bileşik oluşturma ekstrüzyonunda tüketilen enerjinin en aza indirilmesi amaçlanır. Bu nedenle hat üzeri bileşik oluşturma hat dışı bileşik oluşturmaya tercih edilir, çünkü hat dışı ekstrüzyon durumunda bir diğer ürün eritme işlemi gereklidir. Hat dışı bileşik oluşturma seçimi aynı zamanda pazar gereksinimleriyle de ilgilidir.

Elde edilen çevresel faydalar

Enerji tüketiminin azaltılması.

Ortamlar arası etkiler

Bilinen ortamlar arası etki yoktur.

İşletim verileri

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir. PVC'nin peletlenmesi, bu dokümanın kapsamı dışında kalan bir ilave işlem olan bileşik hazırlama işleminden sonra gerçekleştirilir.

Ekonomi

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulamanın itici gücü

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Örnek tesisler

Daha fazla detay gönderilmedi.

Referans literatür

[1, APME, 2002, 2, APME, 2002]

12.1.15 Atıkların yeniden kullanımı

Açıklama

Uygun prosese entegre önlemler, bir polimer tesisinden kaynaklanan ve atık çözücü, atık yağ, polimer mumları ve artığı, saflaştırma yatağı maddeleri ve katalizör kalıntıları içeren atığın oluşumunu önlemeye veya miktarını azaltmaya yardımcı olur.

uygun durumlarda, atık çözücü ve petrol parçalayıcı besleme stoku veya yakıt olarak kullanılabilir. Bazı durumlarda, konsantre polimer mumlar mum endüstrisine yan ürün olarak satılabilir. Polimer artığı geri dönüştürülebilir. Hat üzerinde rejenerasyon ve kullanım ömrünün uzatılması yoluyla, saflaştırma maddesi kullanımını en aza indirilmelidir. Tipik olarak, yeni nesil katalizörlerle verimlilik, katalizör kalıntılarının polimer içinde kalabilmesi için yeterince yüksektir, böylece bir katalizör yıkama adımından ve katalizör kalıntılarının atılması ihtiyacından kaçınılır.

Elde edilen çevresel faydalar

Atığın en aza indirilmesi ve enerji geri kazanımı.

Ortamlar arası etkiler

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

İşletim verileri

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulanabilirlik

Proseste üretilen atıkların türüne bağlıdır. Atık Yakma Direktifi, mevcut kurulumda karşılanması zor olabilecek yakma ve izleme gerekliliklerini belirler.

Ekonomi

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulamanın itici gücü

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Örnek tesisler

Daha fazla detay gönderilmedi.

Referans literatür

[2, APME, 2002, 3, APME, 2002]

12.1.16 Pig sistemleri

Tanım

Pig teknolojisi, malzeme taşıma ve temizleme teknolojisinin bir alt başlığıdır. Pigde, bir borudaki içerik, ürünün neredeyse tümünü borunun dışına itmek üzere bir sıkı geçmeli tapa (pig) tarafından itilir. Pig en sık olarak bir itici gazla (örn. basınçlı hava) tahrik edilir. Bir endüstriyel pig sisteminin ana bileşenleri şunlardır:

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

Pigleme çeşitli konumlarda uygulanabilir, örneğin:

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

Elde edilen çevresel faydalar

Elde edilen başlıca çevresel faydalar şunlardır:

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

İşletim verileri

İlgili göreve bağlıdır.

Ortamlar arası etkiler

Sorun yoktur.

Uygulanabilirlik

Çok çeşitli uygulamalarda kullanılabilir. Özellikle uzun boru hatları, çok ürünlü tesisler ve kesikli işletim söz konusu olduğunda caziptir.

Ekonomi

100 m boru hattı, 3 inç çap			
Genelleşmiş sistem	EUR	Pig sistemi	EUR
Yatırım maliyetleri (10 yıl hizmet ömrü)			
Boru malzemesi Yapı Vanalar, flanşlar		Boru malzemesi Yapı Vanalar, flanşlar, basınç tahliye kabı	
toplam	65000	toplam	105000
İşletme maliyetleri			
Temizlik maddesi Tek sefer durulama Ürün kaybı Kayıp ürün ve temizlik maddesinin bertarafı		3 pig, her biri 250 EUR bakım (durulama yok)	
toplam	14000		3250

Tablo 12.6: Genelleşmiş bir sistem ve pigleme boru hattı sistemi için maliyet karşılaştırılması

Uygulamanın itici gücü

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

Örnek tesisler

DSM doymamış polyester tesisi, Schoonebeek, Hol.

Referans literatür

[12, Hiltcher, 2003]

12.1.17 Atık su tamponu**Tanım**

Kirlenmiş proses atık suyu için atık su arıtma tesisinin akış yukarısına yerleştirilmiş yeterince büyük bir tampon tankı, sabit bir giriş akışı sağlayarak proses atık su arıtmasının kararlı çalışmasını sağlar.

Tampon ayrıca deşarjdan önce azami derişim limitlerini karşılamayan atık su için bir rezervuar (döküm tankı) işlevi görür. Bu atık sular tekrar arıtılmak üzere tampon tankına geri gönderilir.

Yıkama suyu, aynı zamanda, yıkama suyu miktarını azaltmak amacıyla kesikli üretimde (örn. PVC) bir reaktör temizleme maddesi olarak yeniden kullanım için tamponlanabilir.

Daha fazla bilgi CWW MET-Ref'te bulunabilir.

Elde edilen çevresel faydalar

AAT'nin istikrarlı performansını sağlayan, sabit atık su kalitesi.

Ortamlar arası etkiler

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

İşletim verileri

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulanabilirlik

Genel olarak tüm PVC, ESBR ve atık su üreten prosesler için geçerlidir.

Ekonomi

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulamanın itici gücü

Çevre ve sağlık ve güvenlik nedenleri.

Örnek tesisler

Daha fazla detay gönderilmedi.

Referans literatür

[11, EVCM, 2002, 13, Uluslararası Sentetik Kauçuk Üreticileri Enstitüsü, 2002, 27, TWGComments, 2004]

12.1.18 Atık su arıtma

Tanım

Atık suyu arıtmak için çeşitli teknikler mevcuttur; biyolojik arıtma, denitrifikasyon, fosfat giderme, çökeltme, yüzdürme vb. Atık suyun arıtılması için en uygun teknikler, atık suya, bileşimine ve ayrıca tesisin işleyişine bağlı olarak seçilir.

AAT'nin en önemli kısmı genellikle aerobik biyolojik aktif çamur prosesidir. Bu merkezi tesisin çevresinde bir hazırlık amaçlı ve takip eden ayırma işlemleri kompleksi kümelenmiş haldedir. Kurulum, polimer tesisi sahasında özel olarak ayrılmış bir tesis, polimer tesisini içeren sahadaki merkezi bir tesis veya özel boru hattıyla ya da AAT öncesinde çok az yağmur suyu taşması riskine sahip bir kanalizasyon ile bağlanan bir harici kentsel AAT olabilir. Merkezi atık su tesisi normalde aşağıdakilerle donatılmıştır:

- tampon veya eşitleme hacimleri, akış yukarısında halihazırda diğer kurulumlar mevcut değilse;
- nötralizasyon ve flokülasyon kimyasallarının eklendiği ve karıştırıldığı (genellikle kireç sütü ve/veya mineral asitler, demiriki sülfat), kokulu maddelerin salınmasını önlemek için gerekirse etrafı çevrili veya üstü örtülü bir karıştırma istasyonu, yakalanan çıkış gazı azaltma sistemine yönlendirilir;
- topağın giderildiği birincil durulayıcının, kokulu maddelerin kaçak salınımını önlemek üzere gerekirse etrafı kapatılır veya üstü örtülür, yakalanan çıkış havası bir azaltma sistemine yönlendirilir;
- aktif çamur kısmı, örn.
 - girişte gerekirse kapatılan veya örtülen besin beslemeli bir havalandırma havzası, azaltma sistemine giden dışa atım havası kanallarıyla donatılır
 - veya gaz azaltma sistemine bağlı gaz kanalına sahip bir kapalı reaksiyon tankı (örn. kule biyolojisi)
 - bir nitrifikasyon/denitrifikasyon aşaması (isteğe bağlı) ve fosfat eliminasyonu

- çamur geri dönüşümünü içeren isteğe bağlı ara durulayıcı, ikinci bir aerobik biyolojik aşama yürütüldüğünde
- düşük yük biyolojisi için isteğe bağlı ikinci aktif çamur kısmı
- çamur geri dönüşümlü ve çamur arıtmaya aktarım yapan son durulayıcı; alternatif kum filtresi, MF veya UF teçhizatı
- isteğe bağlı olarak, KOİ'nin geri kalanını ortadan kaldırmaya yönelik ek özel arıtma tesisleri, örn. UV arıtma veya sıyırma kolonları
- isteğe bağlı olarak, son durulayıcıyı takip eden ilave arıtma tesisleri, örn. havalı yüzdürme
- isteğe bağlı olarak çamur arıtma tesisleri, örneğin:
 - sindiriciler
 - çamur koyulaştırıcılar
 - çamur susuzlaştırıcılar
 - çamur yakma fırınları.
- ve/veya diğer eşdeğer atık su arıtma teknolojileri.

Elde edilen çevresel faydalar

Daha fazla detay gönderilmedi.

Ortamlar arası etkiler

Daha fazla detay gönderilmedi.

İşletim verileri

Daha fazla detay gönderilmedi.

Uygulanabilirlik

Genel olarak atık su üretilen tüm proseslerde uygulanabilir.

Ekonomi

Daha fazla detay gönderilmedi.

Uygulamanın itici gücü

Çevresel nedenler.

Örnek tesisler

Daha fazla detay gönderilmedi.

Referans literatür

[8, Avrupa Komisyonu, 2003, 36, Retzlaff, 1993]

12.2 PE teknikleri

12.2.1 Pistonlu kompresörlerden monomerlerin geri kazanılması

Tanım

Yüksek basınçlı polietilen tesislerinde kullanılan çok aşamalı kompresörlerdeki dolgu kayıpları, toplama ve düşük basınçlı emme aşamasına geri dönüşüm yoluyla kontrol altına alınır. Düşük basınçlı kompresörden salınan monomerler toplanır ve termal oksitleyiciye veya tutuşturma sistemine gönderilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Kompresörlerden kaynaklanan UOB emisyonlarının en aza indirilmesi.

Ortamlar arası etkiler

- geri dönüşüm yoluyla monomer maliyetlerinin azaltılması
- rejeneratif teknikler kullanarak enerji tüketiminin azaltılması
- tutuşturma CO₂ emisyonlarının artmasına neden olur.

İşletim verileri

Mevcut değil.

Uygulanabilirlik

Yüksek basınçlı LDPE prosesleri için geçerlidir.

Ekonomi

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulamanın itici gücü

Bu teknik, tesis emisyonlarını ve geri dönüşüm yoluyla monomer tüketimini azaltır.

Örnek tesisler

Daha fazla detay gönderilmedi.

Referans literatür

[31, UBA, 2004]

12.2.2 Ekstrüzyon cihazlarından çıkan gazların toplanması

Açıklama

LDPE üretiminde ekstrüzyon bölümünden çıkan gazlar monomerler açısından zengindir. Ekstrüzyon bölümünden çıkan dumanların emilmesiyle monomer emisyonu azaltılır. Çıkan gazlar toplanır ve bir termal oksitleme ünitesinde arıtılır.

Elde edilen çevresel faydalar

Ekstrüzyon bölümünden monomer (UOB) emisyonlarının azaltılması.

Ortamlar arası etkiler

Düşük basınçlı buhar üretimi sayesinde tesisin enerji tüketimi azaltılabilir.

İşletim verileri

Azaltma verimliliği %90'ın üstündedir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

Daha fazla veri bulunamamıştır.

Uygulamanın itici gücü

Çevresel ve yasal nedenler.

Örnek tesisler

Daha fazla detay gönderilmedi.

Referans literatür

[31, UBA, 2004]

12.2.3 Ürün bitirme ve ürün depolama bölümlerinden kaynaklanan emisyonlar

Ekstrüzyon ve peletleme bölümlerinden gelen yeni peletlenmiş malzemede hala artık monomerler, komonomerler ve/veya çözücüler bulunur. Bu nedenle peletleme, sınıflandırma ve kurutma aşamalarında ve pelet depolamanın ilk adımı olan harmanlama silolarında, bu bileşenlerin emisyonları meydana gelebilir. Peletler bu silolara nispeten yüksek bir sıcaklıkta (40 ila 60 °C) girer, bu da potansiyel hidrokarbon bileşeni emisyonunu teşvik eder. Buradan kaynaklanan potansiyel emisyonlar; ekstrüzyon/depolama bölümüne giren polimerlerdeki hidrokarbon seviyesinin en aza indirilmesi, polimer ekstrüzyonu sırasında vakumlu buharsızlaştırma ve harmanlama silolarından gelen hava tahliyelerinin arıtma sonrası işlemiyle azaltılabilir.

Polietilen granüllerden kaynaklanan UOB emisyonlarını azaltmak için aşağıdaki teknikler ve faktörler dikkate alınmalıdır:

12.2.3.1 Ekstrüzyon bölümündeki polietilenin hidrokarbon içeriğinin düşürülmesi

Tanım

Polietilen prosesine bağlı olarak, kalan hidrokarbon içeriğini düşürmek için birkaç yöntem mevcuttur:

- yüksek basınçlı polietilen prosesleri – düşük basınçlı ayırıcı (DBA) kabı ile güçlendirici kompresörün emiş tarafı arasındaki düşük basınçlı geri dönüşüm bölümü olarak adlandırılan bölümde basınç düşüşünü azaltarak DBA asgari basınçta çalıştırılırken ekstrüzyon cihazına polimer beslemesinin stabil olarak sürdürülmesi.
- gaz fazı ve bulamaç prosesleri (HDPE ve LLDPE) – monomerleri ve/veya çözücüleri polimer partiküllerinden çıkarmak için kapalı döngü azotlu temizleme sistemlerinin kullanılması. Çıkarılan monomerler toplanabilir ve bir termal oksitleme ünitesine gönderilebilir.
- LLDPE çözeltisi prosesi – polimerin uçucu maddelerinin daha düşük bir basınçta ve/veya vakum seviyesinde giderilmesi.

Elde edilen çevresel faydalar

Ürün silolarından kaynaklanan UOB emisyonları azaltılır.

Ortamlar arası etkiler

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

İşletim verileri

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulanabilirlik

Açıklandığı gibidir.

Ekonomi

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulamanın itici gücü

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Örnek tesisler

Daha fazla detay gönderilmedi.

Referans literatür

[2, APME, 2002]

12.2.3.2 Süspansiyon proseslerinde sıyırma optimizasyonu (PP, HDPE)

Tanım

Etkinsizleştirme ve sıyırma, karıştırmalı buhar makinesinde gerçekleştirilir. Böylece, homojenlik ve buharla temas süresi iyileştirilir.

Takip eden yoğunlaştırma ile, sıyrılan monomer geri kazanılır ve saflaştırmanın ardından prosese geri döndürülür. Buhar makinesi çıkış gazı geri dönüşüm ünitesinin kurulumundan önce bu gazlar tutuşturulmaktaydı.

Elde edilen çevresel faydalar

- ürünlerdeki monomerin, dolayısıyla genel olarak monomerin azaltılması
- monomerin prosese geri dönüştürülmesi ve dolayısıyla CO₂ emisyonlarının azaltılması.

Ortamlar arası etkiler

Daha fazla veri bulunamamıştır.

İşletim verileri

- ürünlerdeki monomer içeriği > %75 oranında azaltılır
- ton ürün başına yaklaşık 10 kg monomer prosese geri dönüştürülebilir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak sıyırma kullanan tüm proseslerde uygulanabilir.

Ekonomi

Daha fazla veri bulunamamıştır.

Uygulamanın itici gücü

Çevresel ve ekonomik nedenler.

Örnek tesisler

Daha fazla detay gönderilmedi.

Referans literatür

[31, UBA, 2004]

12.2.3.3 Çözücünün yoğunlaştırılması

Tanım

HDPE bulamaç proseslerinde santrifüjden sonra akışkan yataklı kurutucudan buharlaşan çözücü yoğunlaştırılır ve prosese geri döndürülür.

Elde edilen çevresel faydalar

Hidrokarbon emisyonlarının azaltılması.

Ortamlar arası etkiler

Tespit edilen ortamlar arası etki yoktur.

İşletim verileri

Mevcut değil.

Ekonomi

Mevcut değil.

Örnek tesisler

Pek çok tesis

Referans literatür

[2, APME, 2002]

12.2.3.4 PE prosesleri için çözücü ve komonomer seçimi

Tanım

Katalizör veya başlatıcı beslemeleri için taşıyıcı veya çözelti ve bulamaç süspansiyon prosesleri için reaktör seyreltici olarak bir çözücüye ihtiyaç duyulur ve son ürünün polimer yoğunluğunu kontrol etmek üzere komonomer kullanılır. Prensip, hidrokarbon çözücü ve komonomer ne kadar uçucu olursa, polimerden ayrılmaları o kadar kolay olacaktır. Bununla birlikte, uygulamada bazı sınırlamalar vardır:

- komonomer seçimi – komonomer seçimi, ürün tasarımına, istenen uygulama özelliklerine ve hedeflenen ürün değerine göre belirlenir
- LLDPE çözelti prosesi için çözücü seçimi – çözelti prosesi tipik olarak, heksen-1 veya okten-1'in komonomer olarak uygulanması yoluyla daha yüksek değerli LLDPE sınıfları elde etmek için kullanılır. Bu komonomerler, reaktör sisteminde kullanılan tipik olarak C6 ila C9 aralığındaki hidrokarbon çözücüleri ile uyumludur. Daha düşük kaynama noktasına sahip komonomerler ve/veya çözücüler prensipte mümkündür, ancak faz ayrılmasını önlemek ve tek faz koşullarını korumak için daha yüksek reaktör çalışma basıncı ve dolayısıyla daha fazla enerji gerektirebilir
- LLDPE gaz fazı prosesi için çözücü ve komonomer seçimi – komonomer olarak bütün-1 kullanımı, ekstrüzyon bölümüne beslenen polimerde çok düşük kalıntı hidrokarbon seviyeleri ile sonuçlanır. Komonomer olarak heksen-1 (ürün değerini iyileştirmek için) ve/veya yoğunlaştırılabilir bir çözücünün kullanılması (tesis verimini ve enerji tüketimini iyileştirmek için), kalıntı hidrokarbon içeriğini artıracaktır
- bulamaç HDPE süspansiyon prosesi için çözücü seçimi – prensipte süspansiyon çözücü ne kadar uçucu olursa, çıkarılması o kadar kolay olur; ancak düşük kaynama noktalı çözücüler daha karmaşık bir yoğunlaştırma/geri kazanım sistemi gerektirir. Ayrıca, tesis tasarımı (birim işlemler ve tasarım basıncı), C4 ila C6 aralığında düşük kaynama noktalı çözücülerin uygulanmasını önleyebilir.
- yüksek basınçlı polietilen işlemi için çözücü seçimi - uygulanan başlatıcının stabil enjeksiyonunu kolaylaştırmak üzere çözücüler başlatıcı için bir taşıyıcı olarak kullanılır. Prensip, yüksek basınçlı polietilen işleminde iki tip çözücü kullanılabilir, bunlar C7 ila C9 aralığında düşük kaynama noktalı hidrokarbon çözücüler ve C10 ila C12 aralığında daha yüksek kaynama noktalı çözücülerdir. Kaynama noktası düşük bir çözücünün üründen giderilmesi daha kolay olmakla birlikte, etilen geri dönüşüm sistemlerinde daha yüksek birikim miktarlarına neden olacaktır. Daha yüksek kaynama noktalı bir çözücünün polimerden giderilmesi daha zor, ancak geri dönüşüm akımlarında yoğunlaştırılması daha

kolaydır ve bu nedenle geri dönüşüm sistemlerinde birikim miktarları da daha az olur. Kalan çözücü seviyesi üzerindeki net etki nötr olabilir. Yüksek basınçlı polietilen işleminde iyi uygulama, başlatıcıların reaktör sistemine stabil enjeksiyonunu sürdürürken hidrokarbon çözücülerin kullanımını en aza indirmektir. Daha büyük ölçekli işlemler, birim çözücü tüketimini ve ayrıca polimerdeki kalıntı çözücü seviyesini azaltmaya yardımcı olur.

Elde edilen çevresel faydalar

Düşük kaynama noktalı çözücüler ve süspansiyon maddelerinin üründen giderimi daha kolay olduğundan ve daha az enerji gerektirdiğinden dolayı, depolamadan kaynaklanan UOB emisyonlarının azaltılmasını sağlar.

Ortamlar arası etkiler

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

İşletim verileri

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulanabilirlik

Açıklandığı gibidir. Kapasitör filmleri için PP gibi bazı özel ürünler söz konusu olduğunda, ürün kalitesini güvence altına almak amacıyla daha az uçucu seyrelticiler kullanılır.

Ekonomi

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulamanın itici gücü

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Örnek tesisler

Daha fazla detay gönderilmedi.

Referans literatür

[2, APME, 2002]

12.2.3.5 LDPE ve LLDPE prosesleri için ekstrüzyon sırasında buharsızlaştırma

Tanım

Ekstrüzyon cihazı gaz gidermesi olarak da adlandırılan bu teknik, ekstrüzyonun erimiş formdan başlayarak yapıldığı proseslerde, LLDPE solüsyonu ve yüksek basınçlı LDPE gibi kalan hidrokarbon bileşenlerini uzaklaştırmak için uygulanır. Bu teknik, polimerin sıkıştırılması, vakumla gazdan arındırılması ve daha sonra son peletleme aşaması için tekrar sıkıştırılması gerektiğinden uzatılmış bir ekstrüzyon cihazı gerektirir. Vakum kubbesinden gelen hidrokarbon buharları bir vakum/yıkama sisteminde işlenir. Başta etilen olmak üzere yoğunlaşmayan maddeler, istenmeyen oksijen bulaşımı riskinden dolayı tutuşturucuya gönderilir.

Buharsızlaştırma ekstrüzyonu, uçucu miktarlarını düşürebilmekle birlikte, burmaç tasarımı, kontrol döngüleri ve oksijen sızıntılarının önlenmesi açısından uygun şekilde tasarlanmış bir sistem gerektirir.

Buharsızlaştırma içermeyen ekstrüzyon cihazlarına benzer çalışma istikrarını veya ürün kalitesini korumak için oksijen girişini ve gaz giderme kubbesinin kirlenmesini önlemeye dikkat edilmelidir. Uygun ekstrüzyon cihazı yerleştirimi ve tasarımı, uçucu madde giderici ekstrüzyon cihazlarının gaz gidermesiz ekstrüzyon cihazlarına benzer şekilde işletilebilmesi için gereklidir.

Elde edilen çevresel faydalar

- kurutucu ve harmanlama/depolama silolarından kaynaklanan UOB emisyonlarının azaltılması. Örneğin, %10 - 15 çözücü içeriğine sahip bir LLDPE çözeltisinin UOB içeriği, buharsızlaştırma ekstrüzyonu ile 500 ppm'ye düşürülür
- kaynak tüketiminin azaltılması (monomer, katalizör ve yakıtın yanı sıra elektrik).

Ortamlar arası etkiler

- ekstrüzyon cihazı buharsızlaştırması, silonun tahliye akışının arıtma sonrası işlemine ihtiyaç duyulmadan havalandırmasına imkan tanır
- ekstrüzyon cihazı buharsızlaştırması, düşük yüklü temizleme akışlarının termal son işlemi için ek yakıt kullanımını önler
- silolardaki havalandırma süresi normal sürenin yaklaşık %20 ila 30'una düşürülebilir veya bazı durumlarda havalandırmadan tümüyle kaçınılabilir
- buharsızlaştırmalı ekstrüzyon cihazının aşağı akışında artan genel tesis güvenliği
- komonomerler ve çözücüler vakum sisteminde toplanır ve normalde bir yakma fırınına veya fırına gönderilir (termal değer)
- bir fırına bağlantı olmadığında tutuşturucu sisteminin kullanımı artacaktır
- etilenin gazdan arındırılmasından ayrı olarak, ekstrüzyon cihazı gazının alınmasının bir başka potansiyel avantajı, daha yüksek kaynama noktalı hidrokarbonların etkili bir şekilde azaltılmasıdır. Bu tür gazı giderilmiş polimerler, örneğin dönüştürücülerde işleme sırasında daha az emisyon üretir.

Ürün özellikleri, vakum kubbesinde oksijen girişi ve çapraz bağlı polimer oluşumu yoluyla artabilen jel oluşumundan etkilenebilir.

İşletim verileri

Bir referans tesis, LDPE (homopolimerler ve metakrilik asit) üretmek için iki hat kullanmaktadır. Biri doksanların başında ve diğeri 1996'da olmak üzere her iki hat da ekstrüzyon cihazı gaz giderimi için uygun olacak şekilde dönüştürülmüştür. Ortaya çıkan uçucu maddeler, bir British Petroleum tesisinde termik olarak kullanılmaktadır.

Ekstrüzyon cihazı gaz giderimi yoluyla silodaki normal havalandırma süresi %50'nin altına

düşürülmüştür.

Etilenin gazdan arındırılmasından ayrı olarak ekstrüzyon cihazı gazının alınmasının ana avantajı, daha yüksek kaynama noktalı hidrokarbonların etkili bir şekilde azaltılmasıdır. Bu tür gazı giderilmiş polimerler, sonraki işlemler sırasında önemli ölçüde daha az emisyon üretir.

Bir diğer tesis, buharsızlaştırma teçhizatının kullanıldığı ve kullanılmadığı durumlar için EVA kopolimerlerindeki (%28 VA derecesi için verilen örnek) monomer içeriğini bildirmektedir (bkz. Tablo 12.7):

	Etilen ppm	Vinil asetat ppm
Buharsızlaştırma teçhizatı ile	150	1500
Buharsızlaştırma teçhizatı olmadan	1700	6200

Tablo 12.7: Buharlaştırma teçhizatı kullanılarak ve kullanılmadan EVA kopolimerinde monomer içeriği

İşletimsel veya diğer sorunlar vakum koşullarının devre dışı bırakılmasını gerektiriyorsa, bu geçici olarak artan emisyon seviyelerine yol açacaktır.

Bir uçucu madde giderici ekstrüzyon cihazının halihazırda ortaya konulmuş azami kapasitesi, homopolimer hatları için 250 kt/yıl'dır.

Uygulanabilirlik

- esas olarak LDPE için uygulanabilir olmakla birlikte LLDPE için de uygulanabilir
- gerekli durumlarda HDPE için de uygulanabilir olduğu bildirilmiştir.

Ekonomi

Aşağıdaki Tablo 12.8'de, uçucu madde giderici ekstrüzyon cihazı için değişken işletme maliyetlerinin, rejeneratif termal oksitleme ünitesi kullanarak tahliye havası arıtmayla kıyası verilmektedir. Hesaplama elektrik fiyatı 0,05 EUR/kWs ve yakıt fiyatı 0,0162 EUR/kWs alınmaktadır.

EUR/ton ürün cinsinden işletme maliyetleri	A	B
Elektrik enerjisi - ekstrüzyon cihazı	3	3,9
Elektrik enerjisi – silo havalandırma	0,5	0,1
Elektrik enerjisi – yakma fırını körükleri	0,2	0,0
Yakma fırını yakıtı	0,3	0,0
Rutin bakım	0,4	0,5
Toplam maliyet	4,4	4,5
A: Buharsızlaştırmaz ekstrüzyon cihazı		
B: Buharsızlaştırmalı ekstrüzyon cihazı		

Tablo 12.8: Buharsızlaştırma ekstrüzyonu kullanılarak (B) ve kullanılmadan (A) ton homopolimer ürün (2 MFI) başına işletme maliyetleri

Bir LDPE homopolimer dizisi için değişken işletme maliyetlerine dayanan maliyet karşılaştırması, buharsızlaştırma ekstrüzyonunun ve rejeneratif termal oksitleme yoluyla tahliye havasının işlenmesinin benzer işletme maliyetlerine yol açtığını göstermektedir.

12 D uzunluğundaki (D = burmaç çapı) normal bir ekstrüzyon cihazı ile karşılaştırıldığında, buharsızlaştırma ekstrüzyon cihazının gaz giderme bölümünü barındırmak için 8 D ek uzunluğa ihtiyacı vardır. Gereken ek alan ihtiyacı, alan sınırlamaları nedeniyle mevcut üretim hatlarının iyileştirilmesini zorlaştıran bir faktördür.

Kimyasal reaksiyonla polimer modifikasyonu için, buharsızlaştırmalı ekstrüzyon cihazı, katkı

maddelerini dağıtmak için karıştırma ve reaksiyonla meydana gelen istenmeyen yan ürünleri uzaklaştırma yetileri sunabilir. Geleneksel bir ekstrüzyon cihazı ile, bu işlem için ikinci bir adım gerekli olacak, bu da yaklaşık 0,40 EUR/kg gibi önemli ek maliyete sebep olacaktır.

Uygulamanın itici gücü

Ekonomik ve çevresel nedenler, örneğin:

- ürünlerdeki kalıntı monomer, komonomerler ve çözücülerin verimli azaltımı
- dönüştürücüde ek işlem sırasında daha az emisyon.

Örnek tesisler

BP, Köln, Almanya
AT-Plastics, Edmonton, Kanada
Sabic, Geleen, Hollanda
Dow, Terneuzen, Hollanda
Dow, Leuna, Almanya

Şu anda 13 kimya şirketi, LDPE homo ve kopolimer tesislerinde yaklaşık 30 buharsızlaştırmalı ekstrüzyon cihazı işletmektedir. Bu ekstrüzyon cihazlarının çoğu, 35 t/saate kadar kapasiteye sahip tek burmaçlı ekstrüzyon cihazlarıdır.

Referans literatür

[2, APME], [18, Pfeiderer, 2004, 27, TWGComments, 2004] [46, TWGComments, 2005]

12.2.3.6 Ürün silolarının tahliye akışlarını arıtmaya yönelik termal oksitleme

Tanım

Üretimin hemen sonrasında, LDPE hala polimerde çözünmüş monomer içerir. Gaz giderme siloları, monomerleri toplamak ve onları rejeneratif termal veya katalitik oksitleme ünitesine aktarmak için kullanılır.

Elde edilen çevresel faydalar

Ürün silolarından monomer emisyonunun azaltılması.

Ortamlar arası etkiler

Rejeneratif teknikler kullanılarak enerji tüketiminin azaltılması.

İşletim verileri

Ürün silolarından monomer emisyonları %10'un altına düşürülür.

Uygulanabilirlik

Yüksek basınçlı LDPE prosesleri için geçerlidir.

Ekonomi

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulamanın itici gücü

Yasal ve çevresel nedenler.

Örnek tesisler

Borealis, Schwechat, AT.

Referans literatür

[31, UBA, 2004]

12.2.4 Reaktör sistemindeki polimer derişiminin mümkün olan en üst seviyeye çıkarılması

Tanım

Reaktördeki polimer derişiminin artırılmasıyla, üretim sürecinin genel enerji verimliliği şu şekilde optimize edilir:

- yüksek basınçlı polietilen prosesi – yüksek basınçlı polietilen prosesinde bu, ısı aktarımını en üst düzeye çıkararak elde edilir. Ancak ürün özellikleri ve reaktördeki polimer derişimi birbirine bağlıdır. İstenen ürün kalitesi, bu nedenle, mümkün olan azami etilen dönüşüm seviyesine bir sınırlama getirir.
- çözelti prosesleri – çözelti prosesindeki azami polimer derişimi, katalizör sisteminin azami sıcaklık kapasitesinin, ısı giderme kapasitesinin ve izin verilen azami proses viskozitesinin bir fonksiyonudur
- gaz fazı prosesleri – prensipte, reaktör sisteminde akışkanlaştırılmış koşullar ve homojen sıcaklık koşulları sağlandığı sürece herhangi bir sınırlama yoktur. Reaktör sistemine yoğunlaştırılabilir bir çözücü ve/veya komonomer eklenerek ısı gideriminin iyileştirilmesiyle geri dönüşüm enerjisi azaltılır ("yoğunlaştırma modu" olarak adlandırılır)
- HDPE bulamaç süspansiyon prosesi – bulamacın azami viskozitesi, hidrokarbon seyreltici içindeki azami polimer katı derişimini sınırlayıcı bir faktördür. Bulamaç taşınabilir durumda tutulmalıdır. Partikül boyutu dağılımına bağlı olarak bu, tipik olarak katı derişiminin hacimce %30 ila %35 arasında tutulması gerektiği anlamına gelir.

Elde edilen çevresel faydalar

Enerji verimliliğinin artması.

Ortamlar arası etkiler

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

İşletim verileri

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulanabilirlik

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Ekonomi

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulamanın itici gücü

Ekonomik ve çevresel nedenler.

Örnek tesisler

Daha fazla detay gönderilmedi.

Referans literatür

[2, APME, 2002]

12.2.5 Ürünün orijinal parçacık şeklinde teslimi

Tanım

Bu, gaz fazı ve bulamaç süspansiyon ürünleri için potansiyel olarak uygulanabilir, ancak depolama ve nakliye maliyetlerini artıran düşük yığın yoğunluğu, endüstriyel hijyen ve güvenlik endişeleri (toz patlamaları mümkündür) uygulamayı sınırlamıştır. Öte yandan, ürünün yığın halde teslim edilmesi, ambalaj malzemesini en aza indirir.

Elde edilen çevresel faydalar

Ambalaj gerekmez.

Ortamlar arası etkiler

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

İşletim verileri

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulanabilirlik

Bulamaç ve gaz fazı prosesleri için uygulanabilir.

Ekonomi

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulamanın itici gücü

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Örnek tesisler

Daha fazla detay gönderilmedi.

Referans literatür

[2, APME, 2002, 3, APME, 2002]

12.2.6 Kapalı devre soğutma suyu sistemleri

Açıklama

Polietilen tesisleri, az miktarda proses suyu tüketir. Proses su tüketimi; buhar üretimi (yüksek basınçlı polietilen tesisleri), soğutma suyu kuleleri ve pelet soğutma suyu sistemleri için kullanılan su ile sınırlıdır. Tesisler, su tüketimini azaltmak için kapalı devre soğutma kulesi sistemleri ile donatılır.

Ancak, kıyıda veya nehir deltasında bulunan bazı tesisler tek geçişli işlemde deniz suyu veya nehir suyu da kullanır.

Elde edilen çevresel faydalar

Su tüketiminin azaltılması.

Ortamlar arası etkiler

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

İşletim verileri

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilirlik.

Ekonomi

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulamanın itici gücü

Ekonomik ve çevresel nedenler.

Örnek tesisler

Daha fazla detay gönderilmedi.

Referans literatür

[2, APME, 2002, 3, APME, 2002]

12.3 PS teknikleri

Tablo 12.10 ila Tablo 12.11 arasında listelenen teknikler, Tablo 12.9'da gösterilen şemaya göre derecelendirilmektedir.

Derecelendirilmeler	Verimlilik değeri, %	İşletme maliyeti/yıl, EUR/t UOB	Kurulum maliyeti, EUR/t UOB
Düşük	<30	<1000	<22000
Orta	30 - 70	1000 - 5000	22000 - 100000
Yüksek	>70	>5000	>100000

Tablo 12.9: PS süreçlerinde emisyon azaltma teknikleri için derecelendirme şeması

12.3.1 GPPS

Emisyonlar	Mevcut teknikler	Maliyet	Verimlilik	Açıklamalar
Gaz halinde				
Depolama	Seviye değişimini en aza indirme	L	M	Yalnızca entegre sahalar için
	Gaz denge hatları	M	M	Bitişik tanklar için
	Yüzer tavanlar	H	H	Sadece büyük tanklar için
	Kurulu yoğunlaştırıcılar	H	H	
	Havalandırma geri kazanımının artırımı	H	H	
Proses teçhizatı	Havalandırma toplama	H	H	
Toz	Peletleyici	H	M	Tip ve boyuta bağlı
	Filtreler	H	M	
	Hidrosiklonlar	H	M	
Peletleyici	Toplama ve arıtma	H	M	
Sıvı				
Tahliye	Fuel oil ile kullanılmak veya yakılmak üzere geri kazanım	M	H	
Atık su	Biyolojik arıtma*	L	H	
Katı atık**				
Tehlikeli ve tehlikesiz atık	İyi ayırma ile hacmi en aza indirme	L	M	
	Toplayıp dış arıtmaya gönderme	M	H	
Yönetim teknikleri		M	H	
* mevcut arıtma tesisi				
** yalnızca önemsiz miktarlarda				

Tablo 12.10: GPPS proseslerinde kullanılan teknikler

12.3.2 HIPS

Emisyonlar	Mevcut teknikler	Maliyet	Verimlilik	Açıklama
Gaz				
Depolama	Seviye değişimini en aza indirme	L	M	Yalnızca entegre sahalar için
	Gaz denge hatları	M	M	Bitişik tanklar için
	Yüzer tavanlar	H	H	Sadece büyük tanklar için
	Kurulu yoğunlaştırıcılar	H	H	
	Havalandırma geri kazanımının artırımı	H	H	
Çözülme Sistemi	Taşıma havasını ayırmaya yönelik siklon	M	M	Yüksek ekleme maliyeti
	Yüksek derişim pompalama sistemi	H	H	
	Sürekli çözme sistemleri	L	M	
	Buhar denge hatları	L	M	
	Havalandırma geri kazanımının artırımı	M	M	
	Yoğunlaştırıcılar	H	M	
Proses teçhizatı	Havalandırma toplama	H	H	
Toz	Peletleyici	H	M	Tip ve boyuta bağlı
	Filtreler	H	M	
	Hidrosiklonlar	H	M	
Peletleyici	Toplama ve arıtma	H	M	
Sıvı				
Tahliye	Fuel oil ile kullanılmak veya yakılmak üzere geri kazanım	M	H	
Atık Su	Biyolojik arıtma*	L	H	
Katı atık**				
Tehlikeli ve tehlikesiz Atık	İyi ayırma ile hacmi en aza indirme	L	M	
	Toplayıp dış arıtmaya gönderme	M	H	
Yönetim Teknikleri		M	H	
* mevcut arıtma tesisi				
** yalnızca önemsiz miktarlarda				

Tablo 12.11: HIPS proseslerinde kullanılan teknikler

12.3.3 EPS

Emisyonlar	Mevcut teknikler	Maliyet	Verimlilik	Açıklama
Gaz				
Depolama	Seviye değişimini en aza indirme	L	M	Yalnızca entegre sahalar için
	Gaz denge hatları	M	M	Bitişik tanklar için
	Yüzer tavanlar	H	H	Sadece büyük tanklar için
	Kurulu yoğunlaştırıcılar	H	H	
	Havalandırma geri kazanımının arıtımı	H	H	
Organik reaktör şarjlarının hazırlanması	Buhar denge hatları	L	H	[46, TWGComments, 2005]
	Havalandırma geri kazanımının harici arıtmaya yönlendirilmesi (rejeneratif termal oksitleyici)	M	H	
Polimerizasyon dan sonra pentan emisyonu	Adsorpsiyon/desorpsiyon sistemleri/tutuşturma	H	H	Verimlilikte ek artışlar katlanan maliyetleri beraberinde getirir
Sıvı				
Tahliye	Fuel oil ile kullanılmak veya yakılmak üzere geri kazanım	M	H	
Atık su	Biyolojik arıtma*	L	H	
Katı atık**				
Tehlikeli ve tehlikesiz atık	İyi ayırma ile hacmi en aza indirme	L	M	
	Toplayıp dış arıtmaya gönderme	M	H	
Yönetim teknikleri		M	H	
* mevcut arıtma tesisi				
** yalnızca önemsiz miktarlarda				

Tablo 12.12: EPS proseslerinde kullanılan teknikler

12.4 PVC teknikleri

12.4.1 Depolama tesislerinden kaynaklanan emisyonların önlenmesi

Tanım

VCM ham maddesi genel olarak yakınlardaki üretim tesislerinden boru hattıyla tedarik edilir. Tesisler, VCM için depolama alanlarına ihtiyaç duyar. Bu tanklar, sızıntıları ve bunun sonucunda meydana gelen toprak ve su kirliliğini önleyecek şekilde tasarlanmalı ve bu durum korunmalıdır. VCM alternatif olarak şu birimlerde depolanabilir:

- atmosferik basınçta soğutulan tanklarda veya
- ortam sıcaklığında basınçlı tanklarda.

Çıkış gazı, yalnızca fazlalık atıl gaz (tipik olarak azot) uygulandığında veya yükleme işlemlerinin buhar dönüşünden kaynaklanır. Tanklara aşağıdakiler sağlanarak emisyonlar önlenir:

- soğutmalı geri akış yoğunlaştırıcıları
- VCM geri kazanım sistemine veya uygun havalandırma arıtma ekipmanlarına bağlantı.

Elde edilen çevresel faydalar

Depolamadan kaynaklanan VCM emisyonlarının önlenmesi.

Ortamlar arası etkiler

Tespit edilen ortamlar arası etki yoktur.

İşletim verileri

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulanabilirlik

Genel olarak tüm PVC prosesleri için geçerlidir.

Ekonomi

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulamanın itici gücü

Çevresel nedenler.

Örnek tesisler

ECVM Tüzüklerine uyum sağlayan tesisler.

Referans literatür

[11, EVCM, 2002, 27, TWGComments, 2004]

12.4.2 VCM boşaltma tesislerinden kaynaklanan emisyonların önlenmesi

Tanım

Boşaltma işlemleri sırasında VCM emisyonları, ayırmanın öncesinde bağlantıların arasındaki VCM'nin boşaltılmadığı durumlarda, boru bağlantılarının ayrılmasından kaynaklanabilir. Kaplin bağlantılarını VCM geri kazanımı veya yakmaya tahliye etmeye yönelik tedbirlere ihtiyaç vardır.

VCM'yi yalnızca tanklarında buhar geri dönüş sistemleri bulunan kamyonlar, vagonlar veya gemiler vasıtasıyla boşaltan tesisler, VCM veren ve alan VCM tanklarının gaz fazı akışları dengede olduğundan mobil tank salınımlarından başarıyla kaçınır.

Depolama sırasında vinil poliperoksit oluşumundan kaçınmak için oksijen içeriğinin artmasını önlemek üzere tedbirler alınmalıdır.

Elde edilen çevresel faydalar

Boşaltma faaliyetlerinden kaynaklanan VCM emisyonlarının önlenmesi.

Ortamlar arası etkiler

Tespit edilen ortamlar arası sorun yoktur.

İşletim verileri

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulanabilirlik

Genel olarak tüm PVC üretim prosesleri için uygulanabilir.

Ekonomi

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulamanın itici gücü

Çevresel nedenler.

Örnek tesisler

ECVM Tüzüğüne uyum sağlayan tesisler.

Referans literatür

[11, EVCM, 2002, 27, TWGComments, 2004]

12.4.3 Polimerizasyondan kaynaklanan emisyonların önlenmesi

Tanım

Açılmanın öncesinde önce reaktörde bulunan herhangi bir kalıntı VCM ek tedbirler alınmadığı sürece, ister her parti arasında ister her 50 partide bir olsun çevreye yayılacaktır. Bu nedenle, açılmadan önce reaktörün gazı giderilir ve buharla yıkanır.

Nihai emisyon seviyesi, açma sıklığı ve buharlı yıkama verimliliğine göre belirlenir. Reaktörlerden salınan artık VCM emisyonunun etkili bir şekilde azaltılmasına yönelik prosedürler şunlardır:

- reaktörlerin açılma sıklığının azaltılması
- havayı VCM geri kazanım birimine yönlendirerek reaktörün basıncının giderilmesi;
- sıvı içeriğin kapalı kaplara boşaltılması
- reaktörün su ile durulanması ve temizlenmesi;
- bu suyun sıyırma sistemine boşaltılması
- gazların VCM geri kazanım birimine aktarılmasıyla, eser miktarda kalan VCM'yi gidermek için reaktörün atıl gazla buharlanması ve/veya yıkanması. Bir özütleyici kullanımı da düşünülebilir.

Havalandırma işlemi sırasında, köpüklenmeyi kontrol etmek ve köpüğün otoklavdan çıkmasını önlemek için özel dikkat göstermek gerekir. Bu, bilgisayar yoluyla vana açma hızının kontrolünün dikkatli bir şekilde yürütülmesiyle gerçekleştirilir. Havalandırma sırasında, kimyasal köpük gidericilerin eklenmesiyle de köpüklenme sınırlandırılır. E-PVC tesislerinde, havalandırma sırasında reaktörden çıkan lateksi yakalamak ve kapalı bir kapta tutmak için sistemler mevcut olmalıdır; bu lateks ya lateks ya da atık su sıyırma sistemlerine beslenir.

Elde edilen çevresel faydalar

Reaktörlerden VCM emisyonlarının önlenmesi.

Ortamlar arası etkiler

Tespit edilen ortamlar arası etki yoktur. [27, TWGComments, 2004]

İşletim verileri

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulanabilirlik

Genel olarak tüm PVC üretim prosesleri için geçerlidir.

Ekonomi

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulamanın itici gücü

Hijyenik ve çevresel nedenler.

Örnek tesisler

ECVM Tüzüğüne uyum sağlayan tesisler.

Referans literatür

[11, EVCM, 2002, 27, TWGComments, 2004]

12.4.4 Gaz giderme

Tanım

Buharla sıyırma sırasında, uygun bir sıcaklık, basınç ve kalma süresi kombinasyonu ve serbest lateks yüzeyinin toplam lateks hacmine oranının en üst düzeye çıkarılmasıyla süspansiyon veya latekste düşük VCM içeriği elde edilir.

Kullanılabilecek azami kalma süresi ve sıcaklığı, PVC'nin termal bozunması ve lateksin pıhtılaşma eğilimi ile belirlenir. Genel olarak en düşük basınç ve en yüksek sıyırma hızı, köpürme eğilimine, yani polimerin sıyrıcının aşağı akış yönündeki buhar yoğunlaştırıcıya ve diğer boru tesisatına taşınması ve bunların kirlenmesine bağlıdır.

Sıyırma prosesinin etkililiği, aynı zamanda, mikro-süspansiyon ve miniemülsiyon polimerizasyon işlemleri ile üretilen latekslerde olduğu gibi, özellikle 2 µm ve üzeri çapa sahip parçacıkların mevcudiyeti olmak üzere parçacık boyutu dağılımından da etkilenmektedir. Daha küçük lateks partikülleri için oranı belirleyen süreçler, VCM'nin PVC partikülünün yüzeyinden sulu faza ve sulu fazdan gaz fazına difüzyonudur. Daha büyük boyutlar söz konusu olduğunda, VCM'nin katı PVC partikülünden ve ardından sulu faza difüzyonu oran belirleyici aşama haline gelir.

Sıyırma, bir yoğunlaştırıcı sistemi ile donatılmışsa otoklavın kendisinde veya bir harici sıyrıcıda kesikli olarak, sürekli olarak ya da bunların kombinasyonu halinde gerçekleştirilebilir. En etkili sıyırma, hem gaz-polimer arayüzü hem de sıyırma süresi optimize edildiğinde elde edilir. Reaktörlerin, sıvı içerikleri ile kap duvarları arasındaki temas alanını en üst düzeye çıkararak polimerizasyon sırasında soğutma verimliliğini optimize edecek şekilde tasarlanmaları muhtemeldir; bu, özellikle artan reaktör hacimleri söz konusu olduğunda gaz-polimer arayüzeyinin en üst düzeye çıkarıldığı anlamına gelmez. Sürekli harici sıyrıcılar, PVC süspansiyonun sıyırılması için çok uygundur.

E-PVC için sıyırma teçhizatı, lateksi ince bir film olarak sunarak gaz-lateks arayüzeyini en üst düzeye çıkaracak şekilde tasarlanabilir; ancak sıyırma süresinin esnekliği, sıyrıcı geometrisi ile fiziksel boyutuna ek olarak tesis verimine bağlı olduğundan oldukça sınırlıdır. En iyi lateks soyma, kesikli veya kesikli/sürekli harici sıyrıcılarla sağlanır. Bununla birlikte, bu tür sıyrıcılar, en açık şekilde sürekli polimerizasyon prosesleriyle kombinasyon durumunda olmak üzere her zaman uygun değildir.

Elde edilen çevresel faydalar

- lateks ve bulamaçtan VCM'nin çıkarılması
- kurutma aşamasında havaya VCM emisyonlarının önlenmesi
- son üründen VCM emisyonlarının önlenmesi.

Ortamlar arası etkiler

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

İşletim verileri

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulanabilirlik

Genel olarak tüm süspansiyon ve emülsiyon PVC üretim prosesleri için uygulanabilir.

Ekonomi

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulamanın itici gücü

Hijyenik, çevresel ve ekonomik nedenler.

Örnek tesisler

ECVM Tüzüklerine uyum sağlayan tesisler

Referans literatür

[11, EVCM, 2002, 27, TWGComments, 2004]

12.4.5 Kurutma kaynaklı toz emisyonlarının önlenmesi

Tanım

Kurutucular genellikle düşük VCM içeriğine sahip çok yüksek hava akış hızlarına (tipik olarak yaklaşık 10000 m³/ton PVC) sahiptir.

Emülsiyon ve süspansiyon PVC arasındaki partikül boyutu farkı nedeniyle, kurutulmuş reçine, emülsiyon PVC durumunda çoklu torba filtreler veya süspansiyon PVC durumunda siklonlar ile havadan ayrılır.

Torba filtreler en çok toz gidermede etkilidir, ancak torbalar zaman zaman yırtılabilir, bu nedenle bu tür yırtık torbaların tespit edilip hemen değiştirilebilmesini sağlamak üzere dışa atım havasının toz içeriğinin sürekli veya etkili izlemesinin sağlanması önemlidir. Etkili nihai toz giderme için başka bir yöntem de suyla ovmaadır.

S-PVC

Sıyrılan süspansiyon, kurutma için kullanılan enerji tüketimini azaltmak için normalde mekanik proseslerle (örn. santrifüjleme) mümkün olduğu kadar susuzlaştırılır. Etkili kurutmanın birkaç kurutma adımında sağlandığı teçhizat çeşitli tasarımlara sahip olup, bunların hepsi sıcaklık, hava akış hızı ve kalma süresini optimize etmeyi amaçlar.

E-PVC

Lateks, normalde ikinci bir akışkan olarak hava ile veya yüksek hızda dönen bir çarkın kullanılmasıyla memeler aracılığıyla püskürtülür. Daha enerji verimli olmakla birlikte tekerlek püskürtme, nihai plastisollerin reolojisi nedeniyle çok az kullanılır. Ayrıca, tekerlek yatağında lateksin sıkışması ve yanması ile ilgili sorunlar da vardır.

Latekste kaba PVC parçacıkları varsa püskürtme memeleri tıkanabilir ve bu nedenle, kurutucu verimini optimize etmek için lateks genellikle kurutmadan önce filtrelendir.

Örneğin lateksin bir mineral asit ile pıhtılaştırılması, bir santrifüj ile suyunun alınması, ardından bazı durumlarda vakum altında dönen ısıtılmış bir tambur kullanılarak kurutulması gibi diğer kurutma işlemleri özel reçine üretimi için kullanılır.

Elde edilen çevresel faydalar

Kurutma işlemlerinden kaynaklanan toz emisyonlarının önlenmesi.

Ortamlar arası etkiler

Tespit edilen ortamlar arası etki yoktur.

İşletim verileri

Daha fazla detay gönderilmedi.

Uygulanabilirlik

Genel olarak süspansiyon ve emülsiyonlu PVC üretim proseslerinde uygulanabilir.

Ekonomi

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulamanın itici gücü

Çevresel nedenler.

Örnek tesisler

Daha fazla detay gönderilmedi.

Referans literatür

[11, EVCM, 2002, 27, TWGComments, 2004]

12.4.6 Geri kazanım sisteminden kaynaklanan çıkış gazlarının arıtılması

Tanım

Geri kazanım sisteminden kaynaklanan VCM emisyonları, yoğunlaşma sürecinin verimliliğine bağlıdır. VCM'yi çıkarmak için, havalandırma gazları aşağıdaki tekniklerle arıtılır:

- absorpsiyon
- adsorpsiyon
- katalitik oksitleme
- yakma fırını.

Yoğunlaştırma prosesinin verimliliği, kullanılan yoğunlaştırma adımlarının sayısına ve nihai olarak elde edilen azaltılmış sıcaklık ve basınç kombinasyonuna bağlıdır.

Elde edilen çevresel faydalar

- VCM'nin havalandırma gazlarından çıkarılması
- geri kazanım sisteminden kaynaklanan VCM emisyonlarının önlenmesi

Ortamlar arası etkiler

Tespit edilen ortamlar arası etki yoktur.

İşletim verileri

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulanabilirlik

Genel olarak tüm PVC üretim prosesleri için geçerlidir.

Ekonomi

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulamanın itici gücü

Çevresel ve ekonomik nedenler.

Örnek tesisler

Daha fazla detay gönderilmedi.

Referans literatür

[11, EVCM, 2002, 27, TWGComments, 2004]

12.4.7 Kaçak VCM emisyonlarının önlenmesi ve kontrolü

Tanım

VCM emisyonlarının ana kaynakları şunlardır:

- polimerizasyon kaplarının ve aşağı akış yönündeki teçhizatın temizlik için açılması. Açmadan önce teçhizat temizlenir ve/veya buharla yıkanır ve gazı giderilir. Ancak, açılmadan önce ekipmanda bulunan VCM kalıntıları havaya karışacaktır. Bir özütleyici kullanımı da düşünülebilir
- kapsamlı temizleme ve yıkamaya rağmen herhangi bir teçhizatın bakım için açılması
- gaz tutucuların su contasında çözünen VCM'nin buharlaşması.

Kaçak emisyonlar, normalde sızdırmaz olarak kabul edilen teçhizat bağlantılarından ve contalarından kaynaklanan emisyonlardır. Bunlar yeterli işletim, etkili 'sızdırmaz' teçhizat seçimi, VCM izleme sistemlerinin kurulması ve ilgili tüm contaların bütünlüğünün kontrol edildiği rutin inceleme ile en aza indirilirler. Tespit ve onarım programları, tesislerin sağlık, güvenlik ve çevre yönetim sistemlerinin bir parçasıdır. Bu eylemler aynı zamanda tesis personelinin sağlığını korumak için gereken düşük maruziyet seviyesine ulaşmak için de gereklidir.

ECVM aşağıdakiler için referans metodolojiler geliştirmiştir:

- kaçak emisyonların ölçümü ve kontrolü (ECVM referans yöntemi 'Proses teçhizatı sızıntılarından kaynaklanan kaçak emisyonların tanımlanması, ölçülmesi ve kontrolü', Ekim 2004)
- gaz tutuculardan kaynaklanan emisyonların değerlendirilmesi için (Gaz tutucularından kaynaklanan atmosferik emisyonların değerlendirilmesi için ECVM referans yöntemi, Ekim 2004 revizyon 2).

Elde edilen çevresel faydalar

Kaçak VCM emisyonlarının azaltılması.

Ortamlar arası etkiler

Tespit edilen ortamlar arası etki yoktur.

İşletim verileri

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulanabilirlik

Genel olarak tüm PVC üretim prosesleri için geçerlidir.

Ekonomi

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulamanın itici gücü

Hijyenik ve çevresel nedenler.

Örnek tesisler

ECVM tarafından önerilen metodolojiyi kullanan tesisler.

Referans literatür

[9, EVCM, 2000, 10, EVCM, 2001, 11, EVCM, 2002, 27, TWGComments, 2004]

12.4.8 Arızı VCM emisyonlarının önlenmesi

Tanım

Örneğin, polimerizasyon sırasında reaksiyon hızı normal aralığı ve acil durum kontrol limitlerini aşarsa, arızı VCM emisyonları meydana gelir. Normal kontrol tedbirleri başarısız olursa, reaksiyon enerjisi VCM'nin acil havalandırması ile serbest bırakılmalıdır.

VCM'nin havaya acil deşarjını önlemeye yönelik ek tedbirler şunları içerir:

- reaktör beslemeleri ve çalışma koşulları için özel kontrol aygıtlaması
- reaksiyonu durdurmaya yönelik kimyasal inhibitör sistemleri
- acil durum reaktör soğutma kapasitesi
- çalkalama için acil durum güç kaynağı
- VCM geri kazanım sistemine kontrollü acil havalandırma kapasitesi.

Elde edilen çevresel faydalar

Kaza koşullarında UOB emisyonlarının önlenmesi.

Ortamlar arası etkiler

Tespit edilen ortamlar arası etki yoktur.

İşletim verileri

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulanabilirlik

Genel olarak tüm PVC üretim prosesleri için geçerlidir.

Ekonomi

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulamanın itici gücü

Güvenlik ve çevre nedenleri.

Örnek tesisler

Genel olarak ECVM tesisleri.

Referans literatür

[11, EVCM, 2002, 27, TWGComments, 2004]

12.5 UP teknikleri

12.5.1 Gazlı atıkların arıtılmasına yönelik teknolojiler

Tanım

Atık gaz akımları, kalan gazı havaya yaymadan önce arıtılması gereken çeşitli kaynaklardan (özellikle proses kaplarından) üretilir. Bu gazları arıtmak için en yaygın kullanılan teknik termal oksitlemedir.

Bununla birlikte, başka teknolojiler de mevcuttur ve kullanılmaktadır. Bir örnek, akışta ve UOB derişimi nispeten düşük olan havalandırma akışlarından UOB çıkarılması için kullanılan aktif karbon adsorpsiyonudur.

Diğer örnekler:

- maleik ve ftalik anhidrit depolama kaplarından gelen havalandırma akımlarını arıtmak için kullanılan glikol yıkayıcılar
- süblimleşme kutuları (soğuk tuzaklar, anhidritlerin süblimleşmesine izin veren, bakım, temizleme ve geri kazanılan malzemeyi yeniden işleme sistemi dahil).

Elde edilen çevresel faydalar

Reaktörlerden UOB salınımının azaltılması.

Ortamlar arası etkiler

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

İşletim verileri

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulamanın itici gücü

Çevresel nedenler.

Örnek tesisler

DSM, Schoonebeek, Hol. (Termal oksitleyici)
Ashland, Benicarló, İsp. (Aktif karbon varilleri).

Referans literatür

[5, CEFIC, 2003, 8, Avrupa Komisyonu, 2003]

12.5.2 Atık suyun termal arıtımı

Tanım

Polyester üretimindeki atık su esas olarak reaksiyon suyudur. Bu su ya yerinde ya da harici olarak arıtılır. Yerinde olduğu durumlarda, arıtma termal oksitleme ile gerçekleştirilir.

Sıvı atık ve atık gaz yakma teçhizatının kombinasyonu, mevcut durumda en genel tekniktir. Yakma fırınları ayrıca ısı geri kazanımı için de kullanılır. Yakma fırını, proses ısıtma amacıyla kullanılan buhar veya kızgın yağ üretimi yoluyla enerji geri kazanımı sağlayabilir.

Reaksiyon suyunun arıtılması için harici bir yöntem, onu biyolojik bir atık su arıtma tesisine (AAT) yönlendirmek veya taşımaktır.

Elde edilen çevresel faydalar

Reaksiyon suyundaki UOB ve KOİ/TOK'un genel olarak imhası.

Ortamlar arası etkiler

- ısı geri kazanımı
- CO₂ ve NO_x emisyonlarının artması.

İşletim verileri

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir. Atık Yakma Direktifi, yakma ve izleme gerekliliklerini belirler.

Ekonomi

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulamanın itici gücü

Çevresel ve ekonomik nedenler.

Örnek tesisler

Daha fazla detay gönderilmedi.

Referans literatür

[5, CEFIC, 2003]

12.5.3 Atık suyun biyolojik arıtımı

Tanım

Polyester üretimindeki atık su esas olarak reaksiyon suyudur. Bu su ya yerinde ya da harici olarak arıtılır. Reaksiyon suyunun arıtılması için harici bir yöntem, onu biyolojik bir atık su arıtma tesisine (AAT) ya da anaerobik çürütücüye yönlendirmek veya taşımaktır.

Elde edilen çevresel faydalar

- reaksiyon suyundaki UOB ve KOİ/TOK'un genel olarak imhası

- su yakmaya gerek olmadan zararlı organik bileşiklerin yok edilmesi
- yakıt kullanımı yok
- havaya emisyon yok.

Ortamlar arası etkiler

Taşımada ve AAT'de koku sorunları.

İşletim verileri

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulanabilirlik

Reaksiyon suyunun bileşimine bağlıdır. Biyobozunurluk test edilmelidir.

Ekonomi

Su yakmadan daha ucuzdur (nakliye mesafesine bağlı olarak).

Uygulamanın itici gücü

Çevresel ve ekonomik nedenler.

Örnek tesisler

Ashland Finland Oy, Porvoo, Finlandiya

Referans literatür

[27, TWGComments, 2004], [46, TWGComments, 2005]

12.6 ESBR teknikleri

[13, Uluslararası Sentetik Kauçuk Üreticileri Enstitüsü, 2002]

Listelenen teknikler, Tablo 12.9'da gösterilen şemaya göre derecelendirilir.

Emisyonlar	Mevcut teknikler	Maliyet	Verimlilik
Gaz			
Depolama	Seviye değişiminin en aza indirilmesi (yalnızca entegre tesisler)	L	M
	Gaz denge hatları (yalnızca yakındaki tanklar)	M (H)	M (H)
	Yüzer tavanlar (yalnızca büyük tanklar)	H	H
	Havalandırma yoğunlaştırıcıları	H	H
	Geliştirilmiş stiren sıyırma	M	M
	Havalandırma geri kazanımının harici arıtmaya yönlendirilmesi (genellikle yakma)	H	H
Proses teçhizatı	Havalandırmanın toplanarak tesis dışı arıtmaya (genellikle yakma) yönlendirilmesi	H	H
Bitirme teçhizatında toz ve kauçuklar, katkı maddelerinden kaynaklanan toz	Filtreler	H	M
	Hidrosiklonlar	H	M
	Havalandırmanın toplanarak harici arıtmaya (genellikle yakma) yönlendirilmesi		
Difüz (kaçak) emisyonlar	Flanşların, pompaların, salmastraların vb. izlenmesi	H	M
	Önleyici bakım	H	H
	Kapalı döngü örnekleme	H	H
	Tesis güncellemeleri: tandem mekanik salmastralar, sızdırmaz vanalar, geliştirilmiş contalar	H	H
Sıvı			
Proses suyu	Tesis içi geri dönüşüm	M	H
Atık su	Biyolojik arıtma	L	H
	Durultma havuzları	L	L

	Atık su sızdırıcıları	H	H
Katı atıklar			
Tehlikeli	İyi ayırma ile hacmi en aza indirme	L	M
	Toplayıp dış arıtmaya gönderme	H	H
Tehlikeli olmayan	İyi yönetim ve saha dışı geri dönüşüm ile hacmin en aza indirilmesi	L	M

Tablo 12.13: ESBR proseslerinde kullanılan teknikler

12.6.1 Depolama

Tanım

Besleme stoku genel olarak yakınlardaki üretim tesislerinden boru hattıyla veya deniz terminallerinden tedarik edilir. Bazı tesislerde monomerler karayolu veya demiryolu tankerleri ile taşınır. Bu tesis depolama tanklarının tasarımı ve bakımı, sızıntıları ve bunun sonucunda meydana gelen toprak ve su kirliliğini önleyecek şekilde yapılmalıdır.

Bütadien, dışarıdaki yangından kaynaklanan riski en aza indirmek için refrakter malzeme ile kaplanmış kürelerde kendi buhar basıncı altında depolanır.

Stiren, harici bir eşanjör vasıtasıyla serin tutulur. Her iki monomer de, polimer oluşumunu ve uç durumda bir kaçak polimerizasyon reaksiyonunu önlemek için t-butil katekol gibi bir inhibitör içerir.

Genel olarak, tüm depolama tankları, gerçekleşen dökülmeleri kontrol altına almak için sızdırmaz setlerle donatılır. Bütadien ise bunun bir istisnasıdır. Kabin altında su birikimine izin vermektense tankın altında sıvı birikimini önleyerek bütadien havuz yangınlarından kaçınmak üzere herhangi bir sızıntının kanalizasyonla edilmesi daha iyi bir uygulama olarak kabul edilir. Bütadien depolamadan kaynaklanan gaz emisyonları toplanır.

Depolamayla ilgili ek bilgiler, Depolama MET-Ref'inde (ESB) bulunabilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Depolamadan kaynaklanan emisyonların önlenmesi.

Ortamlar arası etkiler

Bilinen ortamlar arası etki yoktur.

İşletim verileri

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulamanın itici gücü

Çevresel ve ekonomik nedenler.

Örnek tesisler

Daha fazla detay gönderilmedi.

Referans literatür

[13, Uluslararası Sentetik Kauçuk Üreticileri Enstitüsü, 2002]

12.7 Viskon lif teknikleri

12.7.1 Eğirme tezgahlarının muhafazası

Tanım

Eğirme makineleri, CS₂ emisyonlarının kaynakları arasında yer alır. Bu emisyonlar, eğirme hatlarının etrafı kapatılarak önlenebilir.

İşlemler için muhafazalar, sızdırmaz sürgülü pencerelerle donatılmalıdır. Zararlı ve patlayıcı gazların birikmesini önlemek için muhafazalara emme sistemleri kurulur ve atık gazlar CS₂ geri dönüşümünün yapıldığı bir geri kazanım tesisine gönderilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Eğirme kaynaklı CS₂ emisyonlarının en aza indirilmesi.

Ortamlar arası etkiler

CS₂ geri kazanımı, proseste ihtiyaç duyulan yeni kimyasalların miktarını azaltır.

İşletim verileri

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulanabilirlik

Tüm eğirme hatları için uygulanabilir.

Ekonomi

Daha fazla bilgi gönderilmedi.

Uygulamanın itici gücü

Bu teknik, tesis emisyonlarını ve geri dönüşüm yoluyla CS₂ tüketimini azaltır.

Örnek tesisler

Lenzing, AT

Referans literatür

[30, UBA, 2004]

12.7.2 Yoğunlaştırma yoluyla CS₂ geri kazanımı

Tanım

Eğirme hatlarından gelen atık gaz için, eğirme çerçevelerinden gelen CS₂ üretim prosesinde daha fazla kullanım için yoğunlaştırıldığı yoğunlaştırma sistemleri kullanılır.

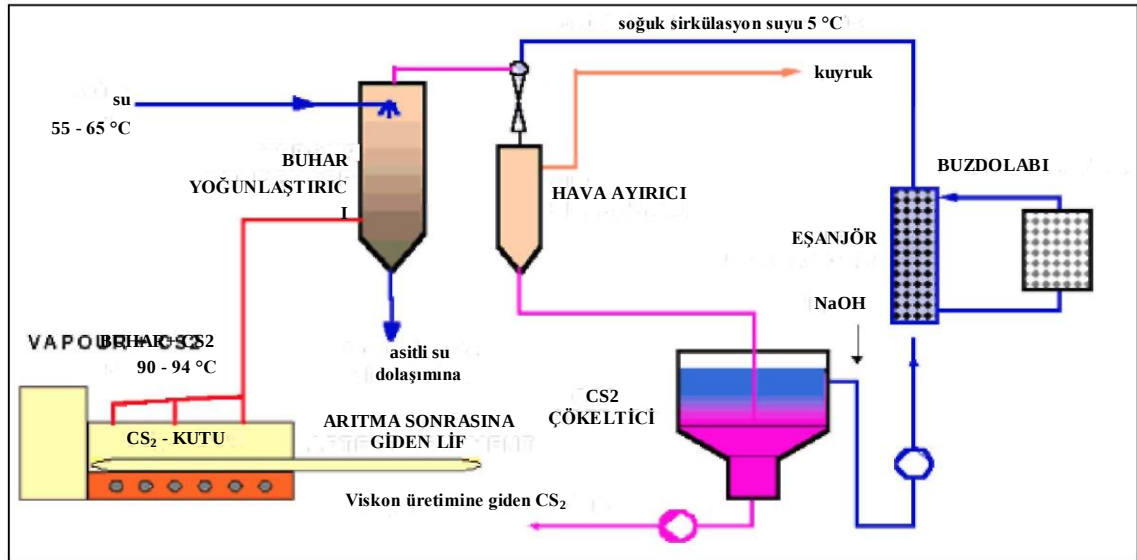
Yaklaşık 95 °C sıcaklığa sahip bir buhar, CS₂ ve hava karışımı CS₂ kutusundan emilir. Buharın büyük kısmı, su ile karıştırılarak buhar yoğunlaştırıcısında yoğunlaştırılır. Yoğunlaştırıcı çıkışındaki su sıcaklığı yaklaşık 70 ila 75 °C'dir ve aynı su, sistemden ürün yoluyla taşınan suyu telafi etmek için asitli su dolaşım sistemine geri akar. Buhar yoğunlaştırıcı içinde CS₂ yoğunlaşmasını önlemek için, suyun buhar yoğunlaştırıcıya besleme sıcaklığı 50 °C'den düşük olmamalıdır.

CS₂ ve buharla doymuş hava, gazların bir su jeti ile çıkarıldığı ve soğuk su ile daha fazla CS₂ yoğunlaştırmanın yapıldığı yoğunlaştırıcıdan geçer.

Gaz fazı daha sonra bir hava ayırıcı vasıtasıyla sıvı fazdan ayrılır.

Gaz fazı hava ve tüm yoğunlaşmamış gazları içerirken, sıvı faz yoğunlaştırılmış CS₂ ve proses suyundan meydana gelir ve bunlar daha sonra CS₂-çöktürücüde ayrılır. Gaz fazı, Bölüm 12.7.3'te açıklandığı gibi ilave saflaştırma için havalandırılır. Süreç Şekil 12.2'de gösterilmektedir.

Geri kazanılan CS₂ yüksek saflığa sahiptir, bu nedenle ekstra bir temizleme prosedürü olmadan tekrar viskon prosesinde kullanılabilir. Çöktürücü taşan suundaki CS₂ miktarı yok denecek kadar azdır ve kalan H₂S giderimi için kostik soda ile arıtmadan sonra dolaşıma sokulabilir.



Şekil 12.2: Viskon lif üretiminde CS₂ yoğunlaştırmanın şematik görünümü

Elde edilen çevresel faydalar

CS₂ emisyonlarının azaltılması.

Ortamlar arası etkiler

Geri kazanılan CS₂, prosese geri dönüştürülür.

İşletim verileri

Teknik, buhardaki CS₂ içeriğinin %98'ine kadar geri kazanım verimliliğine sahiptir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

Mevcut değil.

Uygulamanın itici gücü

Çevresel, ekonomik ve yasal nedenler.

Örnek tesisler

Lenzing, AT

Referans literatür

[30, UBA, 2004, 41, Lenzing-Technik]

12.7.3 Aktif karbon üzerinde adsorpsiyon yoluyla CS₂ geri kazanımı

12.7.3.1 Yalnızca CS₂ geri kazanımı

Tanım

Bu teknik yalnızca H₂S içermeyen atık gaz akımları için geçerlidir. H₂S bulaşımını önlemek için gazlar, adsorpsiyon ünitesinden önce bir NaOH yıkayıcısında işlenir.

İlk olarak, buharla doyurulmuş dışa atım havasının H₂S arıtımı yapılır. Bu, seyreltilmiş sodyum hidroksit ile çalışan iki akış yıkayıcıdan oluşan bir soğurma ünitesinde gerçekleşir. Bunu, NaOH püskürtme sisinin çıkarıldığı bir santrifüjlü yıkayıcı takip eder. Daha sonra dışa atım havası, CS₂ adsorpsiyonunun gerçekleştiği iki veya üç paralel adsorberden geçirilir. Adsorberlerin yükleme kapasitesine ulaşıldığında, buharla dışarı salım yoluyla yükleme yönüne ters yönde yenilenirler. Buhar ve CS₂ buharı karışımı yoğunlaştırılır ve bileşenler, farklı yoğunlukları nedeniyle bir elutriatörde ayrılır. Geri kazanılan CS₂, ek temizlik tedbiri olmaksızın viskon prosesine geri dönüştürülür. Yoğunlaştırılmış buhar, CS₂ kalıntılarından arındırılır ve akış yıkayıcılar için seyreltme suyu olarak eklenir.

Elde edilen çevresel faydalar

Geri dönüşüm sayesinde CS₂ emisyonunun ve tüketiminin azaltılması.

Ortamlar arası etkiler

Veri bulunamamıştır.

İşletim verileri

Bir örnek tesisin işletme verileri:

- gaz akışı: 110000 Nm³/s
- CS₂ giriş: 5 - 15 g/m³
- CS₂ çıkış: <150 mg/m³
- H₂S çıkış: <5 mg/m³
- CS₂ giderim verimliliği: % 94 - 96.

Uygulanabilirlik

Düşük H₂S derişimleri içeren atık gazlar için geçerlidir.

Ekonomi

Veri bulunamamıştır.

Uygulamanın itici gücü

Ekonomik ve çevresel nedenler.

Örnek tesisler

Lenzing, AT

Referans literatür

[30, UBA, 2004]

12.7.3.2 CS₂ ve elementer kükürt geri kazanımı

Tanım

Bu teknikte, eğıirme tezgahlarından gelen, H₂S açısından zengin dışa atım akımları işlenir.

Sulfosorbon prosesinde H₂S, CS₂ ile özütlenebilen elementer kükürte dönüştürülür. Bir ayırma kolonu, daha sonra kükürt ve CS₂ ayrılmasını sağlar.

Kükürt, geri kazanılan CS₂ ile özütlenir. Üretilen karışım tekrar damıtma ile ayrılır. Üst bölgede adsorbe edilen H₂S, buhar rejenerasyonu ile sıyrılır.

Dışa atım gazları, adsorberlere girdiklerinde soğutulur ve buharla doyurulur. Adsorberlerin alt bölümleri, H₂S bileşiminin elementer kükürte dönüşümünü kolaylaştırmak için potasyum iyodür (KI) ile emdirilmiş aktif karbon ile doldurulur. Adsorplanan kükürt, CS₂ tarafından dışarı salındıktan ve takip eden CS₂ buharlaştırılması ve damıtmadan sonra Bölüm 12.7.4.2'de açıklandığı gibi sülfürik asit üretimi için kullanılır.

Soğurucunun üst kısımları, CS₂ geri kazanımı için kullanılır. Doyduğunda, aktif karbon buharla yeniden üretilir. Buhar-CS₂ karışımı yoğunlaştırma ile ayrılır ve CS₂ doğrudan tank çiftliğine geri dönüştürülür. Suda kalan CS₂ sıyrılır.

Sıyrırma işleminden çıkan dışa atım havası, adsorbere geri döndürülür.

Elde edilen çevresel faydalar

Geri dönüşüm sayesinde CS₂ emisyonunun ve tüketiminin azaltılması.

Ortamlar arası etkiler

Veri bulunamamıştır.

İşletim verileri

Bir örnek tesisin işletme verileri:

- CS₂ giriş: 5 - 15 g/m³
- CS₂ çıkış: <150 mg/m³
- H₂S çıkış: <5 mg/m³
- CS₂ giderim verimliliği: % 96 - 98.

Uygulanabilirlik

Çözücü içeren atık gazlar için geçerlidir.

Ekonomi

Veri bulunamamıştır.

Uygulamanın itici gücü

Ekonomik ve çevresel nedenler.

Örnek tesisler

Lenzing, AT

Referans literatür

[30, UBA, 2004]

12.7.4 H₂SO₄ ile kükürt giderme - üretim

Dışa atım havasında yüksek kükürt bileşikleri (>% 0,5 hacim) derişimleri söz konusu olduğunda teknik seçenekleri daha çeşitlidir. Uygulamada, dışa atım havasının katalitik oksitleme yoluyla sülfürik asit oluşturmak üzere yakılması sıklıkla tercih edilir. Bu işlem ancak asit istenen derişimlerde üretilebiliyorsa ekonomik olarak uygulanabilir.

12.7.4.1 Yaş katalitik proses (tek katalizör tabakası)

Tanım

Örnek tesiste, dört ana emisyon kaynağının (sülfidasyon, çözelti, vakumlu gazdan arındırma, eğirme banyosu hazırlama) baca gazı arıtımında saatte yaklaşık 22000 Nm³ arıtılır. Bu gazlar yaklaşık 2,4 g*Nm⁻³ H₂S ve 2,3 ila 2,4 g*Nm⁻³ CS₂ içerir. Gazlar, asil metal katalizör üzerinde 350 ile 400 °C arasında SO₂ oluşturmak üzere yakılır ve daha sonra bir yaş katalizör (V₂O₅) üzerinde tek adımda SO₃ oluşturmak üzere oksitlenir. SO₃ içeren gazlar 250 °C'de yoğunlaştırılır, bu da yaklaşık olarak %88'lik sülfürik asit içeriğine yol açar. Kalan sülfürik asit aerosolleri, bir yaş elektrostatik çöktürücü ile uzaklaştırılır. Tesiste eğirme işlemi için kullanılan yaklaşık 200 l/s sülfürik asit üretilmektedir.

Elde edilen çevresel faydalar

CS₂ ve H₂S emisyonlarının azaltılması.

Ortamlar arası etkiler

- SO₂ emisyonlarında artış
- sülfürik asit tekrardan prosese verilir.

İşletim verileri

- kalıntı SO_x (SO₂ olarak) emisyonları yaklaşık 100 - 190 mg/Nm³'e ulaşır. Kalıntı CS₂ için verilen rakam 5 mg/Nm³'tür ve dışa atım gazında H₂S izlenebilir değildir
- dönüşüm oranı %99
- çıkış gazının ilave H₂O₂ arıtımı ile 50 mg/Nm³ SO₂ elde edilebilir.

Uygulanabilirlik

Özellikle sülfitleme, çözülme, vakumlu gaz giderme ve lif çekim banyosu hazırlığı sırasında salınan toplamda Nm³ başına CS₂ ve H₂S>5 g olan gaz akışları için uygulanabilir.

Ekonomi

Veri bulunamamıştır.

Uygulamanın itici gücü

Çevresel, yasal ve ekonomik nedenler.

Örnek tesisler

Glanzstoff, Avusturya.

Referans literatür

[30, UBA, 2004], [41, Lenzing-Technik], [43, Glanzstoff].

12.7.4.2 Yaş-kuru katalitik çift temas süreci

Tanım

Bu proseste, lif üretiminden çıkan baca gazı (yaklaşık hacimce %40 - 45 H₂S ve hacimce yaklaşık %10 - 15 CS₂) yakılır. Proses, elementer kükürt ile olduğu kadar yüksek derişimli gazlarla da çalışabilir.

Elde edilen çevresel faydalar

CS₂ ve SO₂ emisyonlarının azaltılması.

Ortamlar arası etkiler

Sülfürik asit tekrardan prosese verilir.

İşletim verileri

- SO₂ emisyonları: 500 mg/Nm³
- SO₂ SO₃ dönüşüm oranı: % 99,8

Uygulanabilirlik

Oldukça yüklü dışa atım gazları için geçerlidir.

Ekonomi

Veri bulunamamıştır.

Uygulamanın itici gücü

Ekonomik, çevresel ve yasal nedenler.

Örnek tesisler

Lenzing, AT

Referans literatür

[30, UBA, 2004]

12.7.5 Lif çekim banyolarından sülfat geri kazanımı

Tanım

Sodyum sülfat, Glauber tuzu olarak kristalleştirilebilir. Bu nedenle, eğirme banyosu çözeltisi, Na₂SO₄ derişimini yükseltmek üzere çok aşamalı koyulaştırıcılara yönlendirilir. Burada su doyma noktasına kadar buharlaştırılır ve kristalleşme gerçekleşir.

Eritme potalarında yeniden kristalleştirme ve kristal suyun kristalleştiricilerde buharlaştırılmasıyla bir sodyum sülfat hamuru elde edilir.

Bu hamur santrifüjlenir ve bir doğal gaz brülörü ile doğrudan ısıtılarak kurutma kulesinde 450 °C'de kurutulur. Kurutma için bir başka teknik, tamburlu kurutucunun kullanılması ve ardından siklonda ayırmadır.

Elde edilen çevresel faydalar

Sülfat emisyonlarının azaltılması.

Ortamlar arası etkiler

Elde edilen Na_2SO_4 , yan ürün olarak satılabilir.

İşletim verileri

Mevcut değil.

Uygulanabilirlik

Genellikle sülfat azaltımı için uygulanabilir. Ek sülfat azaltımı gerekirse, Bölüm 12.7.7'de açıklanan teknik uygulanabilir.

Ekonomi

Mevcut değil.

Uygulamanın itici gücü

Yasal ve çevresel nedenler.

Örnek tesisler

Lenzing ve Glanzstoff, Avu.

Referans literatür

[30, UBA, 2004]

12.7.6 ZnSO_4 içeren atık su akımlarının arıtılması**Tanım**

ZnSO_4 içeren diğer çözeltilerden gelen Zn, kireç sütü ile pH değeri 4'ten 10'a yükseltildiğinde, atık suyu iki veya üç aşamalı bir nötralizasyondan geçirerek elimine edilir.

Çinko, hidroksit ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) olarak çökeltir ve aşağı akış yönünde birincil çökeltmede ayrılır. Çinko hidroksit ve fazla kireçten oluşan bu çamur koyulaştırıcılarda deriştirilir ve santrifüjlerde veya hazneli filtre preslerde susuzlaştırılır. Susuzlaştırma işleminden sonra kuru madde, kullanılan susuzlaştırma tekniğine bağlı olarak sırasıyla %10 – 15 ve %8 – 10 çinko oranı ile orijinal ağırlığının yaklaşık %50 - 55'ine sahiptir.

İkinci bir aşamada, ZnS olarak daha fazla Zn çökertilmesi için H_2S uygulanabilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Atık suda Zn azaltılması.

Ortamlar arası etkiler

Çökeltmeden kaynaklanan çamurun arıtılması dikkate alınmalıdır.

İşletim verileri

Bu tekniğin birinci adımı kullanılarak, atık sudaki Zn derişimi, merkezi AAT'den önce sırasıyla 35'ten <1 mg/l ve 350 g/t'a düşürülebilir.

Her iki adım kullanılarak atık sudaki Zn derişimi sırasıyla <0,2 mg/l ve 15 g/t'a düşürölür.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilirlerdir.

Ekonomi

Mevcut değil.

Uygulamanın itici gücü

Yasal ve çevresel nedenler.

Örnek tesisler

Lenzing ve Glanzstoff, Avu.

Referans literatür

[30, UBA, 2004]

12.7.7 Anaerobik sülfat indirgeme

Tanım

Anaerobik reaktörde sülfat, mikroorganizmalar tarafından H_2S oluşturmak üzere indirgenir. Gazın büyük bir kısmı sıvı faz ile birlikte havalandırma tankına aktarılır. Kalan H_2S gaz fazında bulunur. Bir kısım çözünmüş H_2S , Bölüm 12.7.6'da açıklandığı gibi çinkonun ZnS olarak flokülasyonu için geri dönüştürölür. Havalandırma bölgesinde H_2S , fazla çamurla birlikte temizleme işleminden boşaltılan, elementer kükürt elde etmek üzere belirlenen oksijen miktarlarıyla dikkatli bir şekilde yeniden oksitlenir. Kalan kanalizasyon atığı, belediye ve endüstri atık suyu ile birleştirilir ve arıtılır.

Elde edilen çevresel faydalar

Atık sudan sülfatın indirgenmesi.

Ortamlar arası etkiler

Anaerobik indirgeme ile üretilen H_2S , Zn çökeltmek için kullanılır.

İşletim verileri

Mevcut değil.

Uygulanabilirlik

Hassas su kaynaklarına deşarj edilen atık sudan sülfatın indirgenmesi için uygulanabilir.

Ekonomi

Mevcut değil.

Uygulamanın itici gücü

Yasal ve çevresel nedenler.

Örnek tesisler

Lenzing, AT

Referans literatür

[30, UBA, 2004]

12.7.8 Tehlikeli olmayan atıkların arıtılması

Tanım

Viskon lif üretiminden kaynaklanan tehlikesiz katı atıklar, buhar ve enerji üretiminde kullanılmaktadır. Esas olarak kanalizasyon çamurundan (birincil ve aktif çamur) oluşurlar.

Bu atıklar, bir akışkan yataklı yakma fırınında yakılır.

Viskon lif üretiminden kaynaklanan küller, örneğin çimento endüstrisinde malzeme geri kazanımı için kullanılır.

Elde edilen çevresel faydalar

Atık ve yakıtların azaltılması.

Ortamlar arası etkiler

Buhar ve enerji üretimi için yakıt tüketimi azalır.

İşletim verileri

Mevcut değil.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir. Sınırlar Atık Yakma Direktifinde verilmektedir.

Ekonomi

Mevcut değil.

Uygulamanın itici gücü

Çevresel ve ekonomik nedenler.

Örnek tesisler

Lenzing, AT

Referans literatür

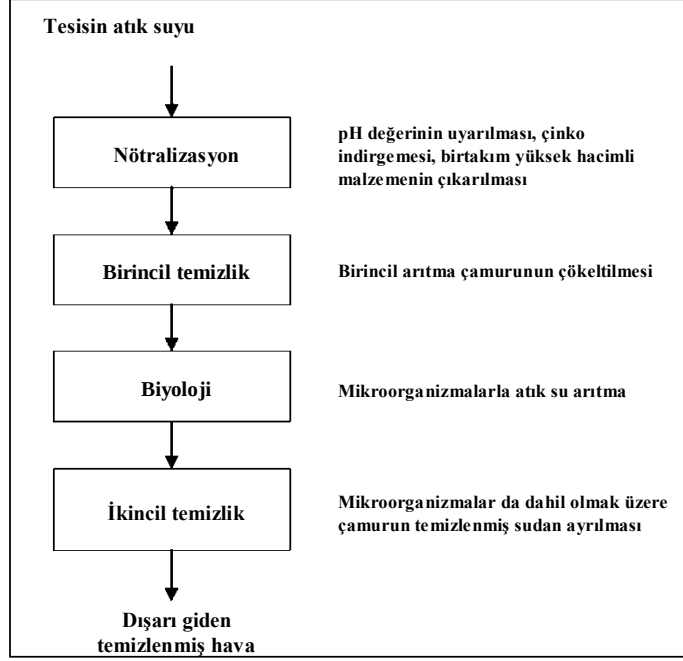
[30, UBA, 2004]

12.7.9 Biyolojik atık su arıtma

Tanım

Sülfat ve çinkonun indirgenmesinden sonra atık su biyolojik atık su tesisine aktarılır. Atık su arıtımının şematik bir görünümü Şekil 12.3'te verilmiştir.

Farklı çökeltmelerden toplanan fazla çamurlar mekanik olarak yaklaşık %35 – 50 kuru madde içeriğine kadar susuzlaştırılır ve akışkan yatak yakma ile yakılır. Pres suyu da toplanır ve tesisten gelen atık su ile birleştirilir.



Şekil 12.3: Biyolojik atık su arıtmanın şematik görünümü
[43, Glanzstoff]

Elde edilen çevresel faydalar

- KOİ azalması
- kalıntı sülfür ve Zn giderimi.

Ortamlar arası etkiler

Kanalizasyon çamurunun arıtılması dikkate alınmalıdır.

İşletim verileri

Aşağıdaki emisyon değerlerine ulaşılır:

- KOİ <20 mg/l.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

Mevcut değil.

Uygulamanın itici gücü

Çevresel ve yasal nedenler.

Örnek tesisler

Lenzing ve Glanzstoff, Avu.

Referans literatür

[30, UBA, 2004]

13 MEVCUT EN İYİ TEKNİKLER

Bu bölümün ve içeriklerinin anlaşılması için, okuyucu yeniden dokümanın önsözüne, özellikle önsözün ‘dokümanın anlaşılması ve kullanımı’ başlıklı beşinci bölümüne dikkat etmelidir. Bu bölümde sunulan emisyon ve/veya tüketim seviyeleri ve seviyelerin aralıkları, aşağıdaki adımlardan oluşan tekrarlayan bir süreç sonucu belirlenmiştir:

- sektöre ilişkin temel çevresel hususların belirlenmesi
- bu temel hususlara cevap verebilecek ilgili tekniklerin incelenmesi
- Avrupa Birliği ve dünya çapında mevcut olan verilere dayanarak en iyi çevre performans seviyelerinin belirlenmesi
- bu performans seviyelerini elde etmek için gerçekleştirilen harcamalar ve tekniklerin uygulanmasına dair ortamlar arası etkiler ve itici güçler gibi koşulların incelenmesi
- genel olarak bu sektör için ‘Mevcut En İyi Teknikler (MET)’ ve ilgili emisyon ve/veya tüketim verilerinin, Direktifin 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 bölümde sunulan 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 endüstride yer alan bazı tesislerin mevcut performansı görülmektedir. ‘Mevcut en iyi tekniklerle ilişkili’ emisyon veya tüketim seviyelerinin sunulduğu yerlerde, bu seviyelerin tanımlanan tekniklerin, MET tanımının bir parçası olan fayda ve maliyet dengesi akılda tutularak uygulanması sonucunda beklenebilecek çevre performansını temsil ettiği unutulmamalıdır. Ancak bunlar ne emisyon ne de tüketim için sınır değerler değildir ve bu şekilde anlaşılmalıdır. Bazı durumlarda daha iyi emisyon veya tüketim verilerine ulaşılması teknik açıdan mümkün olabilir; ancak bunlar maliyetleri veya ortamlar arası etkileri nedeniyle sektörün bütünü için MET olarak kabul edilmemektedirler. Fakat bu seviyeler, arkalarında özel bir itici güç bulunan daha özel durumlarda makul kabul edilebilirler.

MET kullanımı ile ilişkili emisyon ve tüketim seviyeleri, belirtilen referans koşullarla (örn. ortalama alma dönemleri) beraber incelenmelidir.

Yukarıda tanımlanan ‘MET ile ilişkili seviyeler’ konsepti, dokümanın farklı kısımlarında kullanılan ‘ulaşılabilir/elde edilebilir seviye’ teriminden ayrıdır. Belirli bir teknik veya tekniklerin beraber kullanılması ile ‘ulaşılabilir’ olduğu söylenen bir seviyenin; bu tekniklerin kullanıldığı iyi idare edilen ve işletilen bir tesis veya proseste, uzun bir süre zarfı boyunca elde edilmesinin beklenebileceği anlaşılmalıdır.

Uygun olduğu durumlarda, maliyetlere ilişkin veriler önceki bölümdeki tekniklerin açıklamalarıyla beraber verilmiştir. Bunlar, söz konusu maliyetlerin büyüklüğüne ilişkin kabaca bir gösterge niteliğindedir. Ancak tekniğin fiilen uygulanmasının maliyeti eldeki duruma oldukça bağlıdır; burada örneğin vergiler, ücretler ve ilgili tesisin teknik özellikleri söz konusudur. Böylesi sahaya özel faktörlerin bu dokümanda tamamıyla değerlendirilmeleri mümkün değildir. Maliyetlere ilişkin verilerin mevcut olmadığı durumlarda, ekonomik uygulanabilirliğe ilişkin çıkarımlara mevcut tesislerin gözlenmesi sonucu ulaşılmıştır.

Bu bölümde verilen genel MET, mevcut bir tesisin güncel performansını veya yeni bir tesise dair tasarımı değerlendirmede kullanılabilecek bir referans noktası teşkil etmeyi amaçlar. Bu şekilde, tesis için uygun ‘MET temelli’ koşulların belirlenmesine veya Madde 9(8) uyarınca genel bağlayıcı kuralların oluşturulmasına katkı sağlayacaklardır. Yeni tesislerin burada verilen MET seviyelerinde, hatta bunlardan daha iyi seviyelerde performans gösterebilecek şekilde tasarlanabileceği öngörülmektedir. Mevcut işletmelerin ise, genel MET seviyelerine doğru kayabileceği veya duruma özel olan ekonomik ve teknik uygulanabilirliğe tabi olmak üzere, durumlarını iyileştirebileceği düşünülmektedir.

MET referans dosyaları hukukî bağlayıcılığı olan standartlar öngörmemekle beraber; endüstriye, Üye Devletlere ve kamuya belirtilen tekniklerin kullanılması ile ulaşılacak emisyon ve tüketim seviyeleriyle ilgili bilgi verme ve yönlendirmede bulunma amacı taşırlar. Özel durumlar için uygun sınır değerlerinin EKÖK Direktifinin amaçları ve yerel hususlar göz önüne alınarak belirlenmesi gerekmektedir.

CWW'de MET-Ref ile arayüz [31, UBA, 2004]

“Kimya sektöründe yaygın atık gaz ve atık su arıtma/yönetim sistemleri” konulu MET-Ref, kimyasal sanayinin genelinde yaygın olarak uygulanabilen teknikleri açıklamaktadır. Geri kazanım veya azaltma tekniklerinin ayrıntılı açıklamaları, CWW MET-Refte bulunabilir.

CWW MET-Refte açıklanan boru çıkışı tekniklerinin MET ile ilişkili emisyon seviyelerinin, bu tekniklerin polimer sektöründe uygulandığı her yerde MET olarak değerlendirilmesi gerekir.

Kütle akışı ve derişim seviyeleri

Genel MET ile ilişkili emisyon seviyelerinin hem derişim hem de kütle akışı cinsinden verildiği bu bölümde, belirli durumlarda bunlardan daha büyük olanının MET referansı teşkil etmesi öngörülmektedir. MET ile ilişkili tüm emisyon seviyeleri, hem nokta kaynaklar hem de kaçak emisyonlar dahil olmak üzere toplam emisyonlarla ilgilidir.

Bu bölümde açıklanan MET’in uygulamasının anlaşılması

Bu doküman, farklı polimer türlerini (örn. polietilen, polyester) ele alır. Bu bölümde listelenen MET, doküman kapsamındaki farklı polimerler için genel MET’i (bkz. Bölüm 13.1) ve özel MET’i (bkz. Bölüm 13.2 ila 13.10) içerir. Bir polimer için MET belirleme şeması Tablo 13.1’de verilmiştir. Genel MET, genel olarak tüm polimer tesis türlerine uygulanabilir olduğu düşünülenlerdir. Polimere özgü MET, esas olarak veya münhasıran belirli polimer türleriyle ilgili tesisler özelinde MET olarak kabul edilenlerdir.

Bu nedenle, MET'in belirlenmesinde, spesifik teknikler kadar genel teknikler de dikkate alınmalıdır (bkz. Tablo 13.1).

Genel MET Bölüm 13.1'de açıklandığı gibi	artı	Polimer için özel MET
		Poliolefinler – Bölüm 13.2
		Polistiren – Bölüm 13.3
		PVC – Bölüm 13.4
		Doymamış Polyester - Bölüm 13.5
		ESBR – Bölüm 13.6
		Bütadien içeren çözeltiyle polimerize edilmiş kauçuklar - Bölüm 13.7
		Poliamidler – Bölüm 13.8
		Polietilen tereftalat lifleri – Bölüm 13.9
		Viskon lifleri – Bölüm 13.10

Tablo 13.1: Farklı polimerler için bu bölümde açıklanan MET'lerin nasıl birlikte kullanılacağı

Poliamidler ve PET lifleri için gerçekleştirilen bilgi alışverişinde belirli MET ve MET seviyeleri hakkında sonuçlara varılamadığını, bu nedenle bu polimerler söz konusu olduğunda genel MET'in geçerli MET olarak kabul edildiğini ve MET seviyelerinin CWW dokümanında yer alanlar olarak kabul edildiğini unutmayın.

Tüm teknikleri kapsamak mümkün olmadığından ve endüstrinin dinamik doğasının yanı sıra bu dokümanın zamanlılığından dolayı, bu dokümanda açıklanmamakla birlikte bu bölümde yer alan MET seviyelerini sağlayan veya geçen başka tekniklerin olması mümkündür.

13.1 Genel MET

Genel olarak her polimer tesisi için, burada listelenen MET'in (Bölüm 13.1) ve Bölüm 13.2 ile 13.10'da listelenen polimer tipine özgü MET kombinasyonunun, uygun yerel tekniklerin ve koşulların belirlenmesi süreci için bir başlangıç noktası oluşturduğu kabul edilir. Bu nedenle pratikte amaç, bu MET kılavuzunu ve diğer yerel faktörleri dikkate alarak kurulum koşullarında yerel optimizasyonu sağlamaktır.

Bundan dolayı genel olarak MET ile uyumlu performans seviyelerini sağlamaya yönelik polimer üretimi için MET, bu bölümün sonraki kısımlarında listelenen ek spesifik MET ile birlikte aşağıdaki gibidir:

1. MET, bir Çevre Yönetim Sistemi uygulamak ve buna bağlı kalmaktır

Bir takım çevre yönetimi teknikleri MET olarak belirlenmiştir. ÇYS'nin kapsamı (örn. detaylılık düzeyi) ve niteliği (örn. standardize veya değil), genel olarak tesisin özellikleri, ölçeği ve karmaşıklığının yanı sıra muhtemel çevresel etki yelpazesi ile ilişkilendirilebilir.

Çevre Yönetim Sistemi (EMS), özel koşullara uygun olarak aşağıdaki özellikleri içerir:

- 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 duruma hazırlık ve müdahale
 - çevre mevzuatına uyumun gözetilmesi hususlarına dikkat edilmesi.
- özellikle aşağıdakilere dikkat ederek performansın kontrol edilmesi ve düzeltici eylemlerin gerçekleştirilmesi;
 - izleme ve ölçme (ayrıca bkz. [32, Avrupa Komisyonu, 2003])
 - düzeltici ve önleyici eylemler
 - kayıtların tutulması
 - çevre yönetim sisteminin planlanan düzenlemelerle uyumlu olup olmadığını belirlemek ve doğru şekilde uygulandığından ve sürdürüldüğünden emin olmak için, bağımsız (uygulanabilir olduğunda) iç denetim gerçekleştirilmesi hususlarına dikkat edilmesi.
- üst yönetim tarafından yapılan inceleme.

Yukarıdakileri adım adım tamamlayıcı olabilecek üç ilave özellik, destekleyici tedbirler olarak değerlendirilir. Ancak bunların eksikliği, genel olarak MET'e aykırı değildir. Bu üç ilave adım şunlardır:

- akredite bir sertifikasyon kurumu veya dışarıdan bir ÇYS doğrulayıcısı tarafından incelenmiş ve doğrulanmış yönetim sistemi ve denetim prosedürlerine 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 bildirisini düzenli olarak hazırlamak ve yayımlamak (ve mümkünse dışarıdan doğrulamasını sağlamak)
- EMAS ya da EN ISO 14001:1996 gibi uluslararası olarak kabul edilen gönüllülüğe dayalı bir sistemi uygulamak ve buna bağlı kalmak. Bu gönüllü adım, ÇYS'nin itibarını artırabilir. Özellikle yukarıdaki özelliklerin tamamının yer aldığı EMAS, yüksek itibar sağlar. Ancak, prensipte standart dışı sistemler de, doğru şekilde tasarlandıkları ve uygulamaya koyuldukları sürece eşit derecede etkili olabilirler.

Polimer endüstrisine özel olarak, ÇYS'nin aşağıdaki potansiyel özelliklerini de göz önünde bulundurmak önemlidir:

- yeni bir tesisin tasarlama aşamasında, mevcut birimin nihayetinde kapatılması ile ortaya çıkacak çevresel etkiler
- daha temiz teknolojilerin geliştirilmesi
- uygulanabilir olduğu ölçüde enerji verimliliği ve enerji koruma faaliyetleri, girdi olarak kullanılan materyallerin seçimi, Hava emisyonları, suya boşaltım, su tüketimi ve atık üretimi gibi konularda düzenli olarak sektörel kıyaslama çalışmaları yapılması.

2. MET, gelişmiş teçhizat tasarımı ile kaçak emisyonların azaltılmasıdır (bkz. Bölüm 12.1.2).

Kaçak hava kirletici emisyonlarını önlemek veya en aza indirmeye yönelik teknik hususlar şunları içerir:

- körüklü veya çift salmastralı vanaların ya da eşit derecede verimli teçhizatın kullanılması. Körüklü vanalar özellikle yüksek derecede toksik hizmetler için önerilir
- manyetik tahrikli veya salmastrasız pompaların ya da çift salmastralı ve sıvı bariyerli pompalar
- manyetik tahrikli veya salmastrasız kompresörlerin ya da çift salmastralı ve sıvı bariyerli kompresörler
- manyetik tahrikli veya salmastrasız karıştırıcıların veya çift salmastralı ve sıvı bariyerli karıştırıcılar
- flanş (konektör) sayısının en aza indirilmesi
- etkili contalar
- kapalı örnekleme sistemleri
- kapalı sistemlerde bulaşık atıkların drenajı
- havalandırma çıktılarının toplanması.

Yeni tesisler için, tesis tasarımında bu tekniklerin dikkate alınması gerekir. Mevcut üniteler için, Bölüm 12.1.3 ve Bölüm 12.1.4'te açıklanan tekniklerin sonuçları izlenerek adım adım uygulanırlar (bakınız MET 3 ve 4).

3. MET en yüksek kaçak kayıp potansiyeline sahip unsurları belirlemek üzere bileşenlerin tür, hizmet ve süreç koşullarına göre sınıflandırıldığı bir kaçak kayıp değerlendirmesi ve ölçümünün yapılmasıdır (bkz. Bölüm 12.1.3).

4. **MET kaçak kayıp değerlendirilmesi ve ölçümüne (bkz. Bölüm 12.1.3) ek olarak bileşen ve hizmet veritabanını temel alan teçhizat izleme ve bakım (M&M) ve/veya kaçak tespit ve onarım (LDAR) programını (bkz. Bölüm 12.1.4) oluşturmak ve sürdürmektir.**
5. **MET, aşağıdaki tekniklerin bir kombinasyonu ile toz emisyonlarını azaltmaktır (bkz. Bölüm 12.1.5):**
 - toz emisyonlarını önlenmesinde seyreltik faz taşımadan daha verimli olan yoğun faz taşıma
 - seyreltik faz taşıma sistemlerinde hızların mümkün olduğunca düşürülmesi
 - taşıma hatlarında toz oluşumunun yüzey işlemleri ve boruların düzgün hizalanması yoluyla azaltılması
 - tozsuzlaştırma ünitelerinin hava çıkışlarında siklon ve/veya filtrelerin kullanılması. Torba filtre sistemlerinin kullanımı özellikle ince toz için daha etkilidir [27, TWGComments, 2004]
 - yaş yıkayıcıların kullanımı [27, TWGComments, 2004].
6. **MET emisyon piklerinden kaçınmak ve genel tüketimi azaltmak için tesis çalıştırma ve durdurmanın (bkz. Bölüm 12.1.6) en aza indirilmesidir (örn. enerji, ton ürün başına monomer tüketimi).**
7. **MET acil durdurma halinde reaktör içeriğinin güvenceye alınmasıdır (örn. muhafaza sistemleri kullanarak, bkz. Bölüm 12.1.7).**
8. **MET, MET 7'den gelen malzeme içeriğinin geri dönüştürülmesi veya yakıt olarak kullanılmasıdır.**
9. **MET, uygun boru tasarımı ve malzemeleri ile su kirliliğini önlemektir (bkz. Bölüm 12.1.8)**

Muayene ve onarımı kolaylaştırmaya yönelik olarak yeni tesislerde ve sonradan eklenen sistemlerde örneğin aşağıdaki atık su toplama sistemleri kurulabilir;

 - yer üstüne yerleştirilmiş borular ve pompalar
 - muayene ve onarım için erişilebilir kanallara yerleştirilmiş borular.
10. **MET, aşağıdakiler için ayrı atık toplama sistemleri (bkz. Bölüm 12.1.8) kullanmaktır:**
 - bulaşık proses atık suyu
 - sızıntılar ve proses tesisi alanlarından gelen soğutma suyu ve yüzey akıntısı vb. diğer kaynaklar nedeniyle bulaşık olması muhtemel su
 - bulaşık olmayan su.
11. **MET gaz giderme silolarından ve reaktör havalandırmasından (bkz. Bölüm 12.1.9) gelen hava tahliye akışlarının aşağıdaki tekniklerden biri veya birkaçı ile arıtılmasıdır:**
 - geri dönüşüm
 - termal oksitleme
 - katalitik oksitleme
 - tutuşturma (yalnızca süresiz akışlar için).

Bazı durumlarda, adsorpsiyon tekniklerinin kullanımı da MET olarak kabul edilebilir.

12. MET reaktör sisteminden gelen süreksiz emisyonları arıtmak üzere tutuşturma sistemlerinin kullanılmasıdır (bkz. Bölüm 12.1.10).

Reaktörlerden gelen süreksiz emisyonların tutuşturulması, yalnızca bu emisyonların prosese geri dönüştürülmesi veya yakıt olarak kullanılmasının mümkün olmadığı durumlarda (yukarıdaki MET 7'ye göz atın) MET kabul edilir.

13. MET mümkün olduğu ölçüde kojenerasyon tesislerinden gelen güç ve buharın kullanılmasıdır (bkz. Bölüm 12.1.11)

Kojenerasyon normalde tesis üretilen buharı kullandığında veya üretilen buhar için bir çıkışın mevcut olduğu durumlarda kurulur. Üretilen elektrik tesis tarafından kullanılabilir veya ihraç edilebilir.

14. MET düşük basınçlı buharın iç veya dış tüketicilerinin mevcut olduğu tesislerde veya proseslerde reaksiyon ısısının düşük basınçlı buhar (bkz. Bölüm 12.1.12) üretimiyle geri kazanılmasıdır.

15. MET bir polimer fabrikasından gelen potansiyel atığın yeniden kullanılmasıdır (bkz. Bölüm 12.1.15)

Genel olarak, potansiyel atıkların yeniden kullanımı atık sahasına gönderime tercih edilir.

16. MET, sıvı hammadde ve ürünlere sahip çok ürünlü tesislerde pig sistemlerinin kullanılmasıdır (bkz. Bölüm 12.1.16).

17. MET atık su kalitesinde istikrarı sağlamak üzere atık su arıtma tesisinin akış yukarısında atık su için bir tampon kullanılmasıdır (bkz. Bölüm 12.1.17).

Bu, PVC ve ESBP gibi tüm atık su üretim prosesleri için geçerlidir.

18. MET atık suyun verimli bir şekilde arıtılmasıdır (bkz. Bölüm 12.1.18)

Atık su arıtımı, merkezi bir tesiste veya özel bir faaliyete ayrılmış bir tesiste gerçekleştirilebilir. Atık su kalitesine göre, ek olarak özel ön arıtma gerekebilir. Atık su arıtımı, merkezi bir tesiste veya özel bir faaliyete ayrılmış bir tesiste gerçekleştirilebilir.

13.2 Poliolefinlerin üretimi için MET

Genel MET'e ek olarak (bkz. Bölüm 13.1) poliolefinlerin üretimi için aşağıdaki MET'in dikkate alınması gerekir.

1. MET LDPE proseslerinde pistonlu kompresörlerden monomerlerin aşağıdaki amaçlarla geri kazanılmasıdır (bkz. Bölüm 12.2.1):

- işleme geri dönüştürülmek ve/veya
- bir termal oksitleyiciye gönderilmek.

2. MET ekstrüzyon cihazlarından çıkan gazları toplamaktır (bkz. Bölüm 12.2.2)

LDPE üretiminde ekstrüzyon bölümünden (ekstrüzyon arka salmastrası) çıkan gazlar UOB açısından zengindir. Ekstrüzyon bölümünden çıkan dumanların emilmesiyle monomer emisyonu azaltılır. Çıkarma verimliliği %90'ın üstündedir.

3. MET bitirme ve depolama bölümlerinden kaynaklanan emisyonları azaltmaktır (bkz. Bölüm 12.2.3)

LDPE süreçlerinde bitirme ve depolamadan kaynaklanan emisyonları azaltmak için MET:

- Bölüm 12.2.3.1'de açıklandığı gibi düşük basınç ayırıcı (LPS) tankının minimum basınçta çalıştırılması ve/veya
- Bölüm 12.2.3.4'te açıklandığı gibi çözücü seçimi ve
- Bölüm 12.2.3.5'te açıklandığı gibi buharsızlaştırma ekstrüzyonu veya
- Bölüm 12.2.3.6'da açıklandığı gibi gaz giderme silolarından gelen tahliye havasının arıtılması.

Düşük basınçlı süspansiyon proseslerinde bitirme ve depolamadan kaynaklanan emisyonları azaltmak için MET:

- Bölüm 12.2.3.1'de açıklandığı gibi kapalı döngü azot tahliye sistemlerinin uygulanması ve
- Bölüm 12.2.3.2'de açıklandığı gibi sıyırma prosesinin optimizasyonu. Sıyrmanın optimizasyonu, düşük basınçlı süspansiyon teknolojileriyle (PP, HDPE) üretilen poliolefinlerdeki monomer içeriği %25'in altına düşürülür ve
- Bölüm 12.2.3.2'de açıklandığı gibi sıyırma işleminin monomerlerinin geri dönüştürülmesi. Tutuşturma yerine, monomerler üretim sürecine geri döndürülür. Ton ürün başına yaklaşık 10 kg monomer geri dönüştürülebilir ve
- Bölüm 12.2.3.3'te açıklandığı gibi çözücü yoğunlaştırma ve
- Bölüm 12.2.3.4'te açıklandığı gibi çözücü seçimi.

Gaz fazı proseslerinde (LLDPE, HDPE ve PP) bitirme ve depolamadan kaynaklanan emisyonları azaltmak için MET:

- Bölüm 12.2.3.1'de açıklandığı gibi kapalı döngü azot tahliye sistemlerinin uygulanması ve
- Bölüm 12.2.3.4'te açıklandığı gibi çözücü ve komonomer seçimi (sadece LLDPE).

Çözelti LLDPE süreçlerinde bitirme ve depolamadan kaynaklanan emisyonları azaltmak için MET:

- Bölüm 12.2.3.3'te açıklandığı gibi çözücü yoğunlaştırma ve/veya
- Bölüm 12.2.3.4'te açıklandığı gibi çözücü seçimi ve
- Bölüm 12.2.3.5'te açıklandığı gibi buharsızlaştırma ekstrüzyonu veya

- Bölüm 12.2.3.6'da açıklandığı gibi gaz giderme silolarından gelen tahliye havasının arıtılması.

4. MET reaktörün mümkün olan en yüksek polimer derişiminde çalıştırılmasıdır (bkz. Bölüm 12.2.4)

Reaktördeki polimer derişiminin artırılmasıyla, üretim sürecinin genel enerji verimliliği optimize edilir.

5. MET kapalı döngü soğutma sistemlerinin kullanılmasıdır (bkz. Bölüm 12.2.6).

6. Bölüm 13.1 ve 13.2'deki MET dikkate alındığında, aşağıdaki emisyon ve tüketim seviyeleri poliolefinlerin üretimi için MET ile ilişkilidir:

LDPE	Ton ürün başına birim	MET İES
Tüketim		
Monomer Tüketimi	kg	1006
Doğrudan enerji tüketimi*	GJ	Tüp: 2,88 – 3,24** Otoklav: 3,24 – 3,60
Birincil enerji tüketimi*	GJ	Tüp: 7,2 – 8,1** Otoklav: 8,1 – 9,0
Su tüketimi	m ³	1,7
Hava emisyonları		
Toz emisyonu	g	17
UOB emisyonu	g	700 - 1100
Yeni tesisler		1100 - 2100
Mevcut tesisler		
Suya emisyonlar		
KOİ emisyonu	g	19 - 30
Atık		
Etkisiz atık	kg	0,5
Tehlikeli atık	kg	1,8 - 3
1. Doğrudan enerji, enerjinin verildiği gibi tüketimine karşılık gelir 2. Birincil enerji, fosil yakıt miktarına geri hesaplanan enerjidir. Birincil enerji hesaplaması için kullanılan verimler şunlardır: elektrik: %40 ve buhar: %90. Doğrudan enerji tüketimi ile birincil enerji tüketimi arasındaki farkın büyüklüğü, LDPE proseslerinde elektrik enerjisinin yüksek paya sahip olmasından kaynaklanmaktadır. 3. Toz, katılımcılar tarafından bildirilen tozun tümünü içerir 4. UOB, kaçak emisyonlar dahil tüm hidrokarbon ve diğer organik bileşikler içerir 5. Ton ürün başına kilogram cinsinden etkisiz atık (atık sahasına) (kg/t) 6. Ton ürün başına kilogram cinsinden tehlikeli atık (arıtma veya yakmaya) (kg/t) * Sadece ithal enerji ** Düşük basınçlı buhar için 0 ila 0,72 GJ/t kazanç potansiyeli hariç tutulmaktadır (düşük basınçlı buharın ihracat imkanına bağlıdır)		

Tablo 13.2: LDPE üretimi için MET ile ilişkili emisyon ve tüketim seviyeleri (MET İES)

Kalan kullanım ömrü sınırlı olan mevcut tesisler için yukarıda açıklanan MET'in ekonomik uygulanabilirliği ile ilgili olarak, UOB emisyonları özelinde söz konusu mevcut tesisler ile yeni tesisler arasında bir ayırım yapılmıştır.

LDPE kopolimerleri	Ton ürün başına birim	MET İES
Tüketim		
Monomer tüketimi	kg	1020
Doğrudan enerji tüketimi	GJ	4,5
Birincil enerji tüketimi	GJ	10,8
Su tüketimi	m ³	2,8
Hava emisyonları		
Toz emisyonu	g	20
UOB emisyonu	g	2000
Atık		
Etkisiz atık	kg	1,3
Tehlikeli atık	kg	5
Yüksek basınçlı kopolimerlerin üretimi, önemli ölçüde daha yüksek enerji tüketimine yol açacaktır. Yüksek EVA kopolimerinin üretimi (a/a %18), UOB emisyonlarını 1500 g/ton artırabilir.		

Tablo 13.3: LDPE kopolimerlerinin üretimi için MET ile ilişkili emisyon ve tüketim seviyeleri (MET İES).

Not: UOB ve KOİ emisyonları, farklı tiplere ve komonomer seviyelerine bağlıdır ve prensipte, LDPE için bildirilenden daha yüksektir.

HDPE	Ton ürün başına birim	MET İES
Tüketim		
Monomer tüketimi	kg	1008
Doğrudan enerji tüketimi	GJ	Yeni tesisler 2,05 Mevcut tesisler 2,05 – 2,52
Birincil enerji tüketimi	GJ	Yeni tesisler 4,25 Mevcut tesisler 4,25 - 5,36
Su tüketimi	m ³	1,9
Hava emisyonları		
Toz emisyonu	g	56
UOB emisyonu Yeni tesisler Mevcut tesisler	g	300 - 500 500 - 1800
Suya emisyonlar		
KOİ emisyonu	g	17
Atık		
Etkisiz atık	kg	0,5
Tehlikeli atık	kg	3,1
1. Doğrudan enerji, enerjinin verildiği gibi tüketimine karşılık gelir 2. Birincil enerji, fosil yakıt miktarına geri hesaplanan enerjidir. Birincil enerji hesaplaması için kullanılan verimler şunlardır: elektrik: %40 ve buhar: % 90 3. Toz, katılımcılar tarafından bildirilen tozun tümünü içerir. Toz emisyonu esas olarak ekstrüzyon öncesi kurutma tozundan kaynaklanır. 4. UOB, kaçak emisyonlar dahil tüm hidrokarbonları ve diğer organik bileşikler içerir 5. Ton ürün başına kilogram cinsinden etkisiz atık (atık sahasına) (kg/t) 6. Ton ürün başına kilogram cinsinden tehlikeli atık (arıtma veya yakmaya) (kg/t)		

Tablo 13.4: HDPE üretimi için MET ile ilişkili emisyon ve tüketim seviyeleri (MET İES)

LLDPE	Ton ürün başına birim	MET İES
Tüketim		
Monomer tüketimi	kg	1015
Doğrudan enerji tüketimi	GJ	Yeni tesisler 2,08 Mevcut tesisler 2,08 – 2,45
Birincil enerji tüketimi	GJ	Yeni tesisler 2,92 Mevcut tesisler 2,92 – 4,14
Su tüketimi	m ³	1,1
Hava emisyonları		
Toz emisyonu	g	11
UOB emisyonu	g	200 - 500
Yeni tesisler		500 - 700
Mevcut tesisler		
Suya emisyonlar		
KOİ emisyonu	g	39
Atık		
Etkisiz atık	kg	1,1
Tehlikeli atık	kg	0,8
1. Doğrudan enerji, enerjinin verildiği gibi tüketimine karşılık gelir 2. Birincil enerji, fosil yakıt miktarına geri hesaplanan enerjidir Birincil enerji hesaplaması için kullanılan verimler şunlardır: elektrik: %40, buhar: % 90 3. Toz, katılımcılar tarafından bildirilen tozun tümünü içerir 4. UOB, kaçak emisyonlar dahil tüm hidrokarbonları ve diğer organik bileşikleri içerir UOB emisyonları, komonomer tipine bağlıdır (bütan-1 için 200 ppm ve oktan-1 için 500 ppm) 5. Ton ürün başına kilogram cinsinden etkisiz atık (atık sahasına) (kg/t) 6. Ton ürün başına kilogram olarak tehlikeli atık (işleme veya yakmaya) (kg/t)		

Tablo 13.5: LLDPE üretimi için MET ile ilişkili emisyon ve tüketim seviyeleri (MET İES)

13.3 Polistiren üretimi için MET

Genel MET'e ek olarak (bkz. Bölüm 13.1) polistirenlerin üretimi için aşağıdaki MET'in dikkate alınması gerekir.

1. MET, depolamadan kaynaklanan emisyonları azaltmak ve kontrol etmektir (bkz. Bölüm 12.3)

MET, aşağıdaki tekniklerden bir veya daha fazlasını kullanmaktır:

- seviye değişiminin en aza indirilmesi
- gaz denge hatları
- yüzer tavanlar (yalnızca büyük tanklar)
- kurulu kondansatörler
- havalandırmadan geri kazanımın artırımı

2. MET tüm tahliye akımlarının ve reaktör havalandırma gazlarının geri kazanılmasıdır (bkz. Bölüm 12.3)

Tahliye akımları, yakıt yağı olarak kullanılır veya ısı geri kazanımı ve buhar üretimi için kullanılabilen termal oksitleyicilerle artırılır.

3. MET peletlemeden çıkan egzoz havasının toplanması ve işlenmesidir (bkz. Bölüm 12.3).

Genellikle, peletleme bölümünden emilen hava, reaktör havalandırma gazları ve tahliye akımları ile birlikte artırılır. Bu yalnızca GPPS ve HIPS prosesleri için uygulanabilir.

4. MET, EPS proseslerinde hazırlıktan kaynaklanan emisyonları azaltmaktır (bkz. Bölüm 12.3)

MET, aşağıdaki tekniklerden bir veya daha fazlasını ya da eşdeğer(ler)ini kullanmaktır:

- buhar denge hatları
- yoğunlaştırıcılar
- havalandırma geri kazanımının ilave arıtıma gönderilmesi.

5. MET, HIPS proseslerinde çözünme sisteminden kaynaklanan emisyonları azaltmaktır (bkz. Bölüm 12.3)

MET, aşağıdaki tekniklerden bir veya daha fazlasını ya da eşdeğer(ler)ini kullanmaktır:

- taşıma havasını ayırmaya yönelik siklonlar
- yüksek derişim pompalama sistemleri
- sürekli çözme sistemleri
- buhar denge hatları
- havalandırma geri kazanımının ilave arıtıma gönderilmesi
- yoğunlaştırıcılar.

6. Bölüm 13.1 ve 13.3'deki MET dikkate alındığında, aşağıdaki emisyon ve tüketim seviyeleri polistirenlerin üretimi için MET ile ilişkilidir:

GPPS	Ton ürün başına birim	MET İES
Hava emisyonları		
Toz	g	20
UOB, toplam	g	85
Suya emisyonlar		
KOİ	g	30
Askıda katı maddeler	g	10
Hidrokarbonlar toplam	g	1,5
Atık su	t	0,8
Soğutma kulesi tahliye suyu	t	0,5
Atık		
Tehlikeli	kg	0,5
Tehlikesiz	kg	2
Tüketim		
Toplam enerji	GJ	1,08
Stiren	t	0,985
Madeni yağ	t	0,02
Soğutma suyu (kapalı devre)	t	50
Proses suyu	t	0,596
Azot	t	0,022
Seyreltici	t	0,001
Katkı maddeleri	t	0,005
1 Sudaki emisyon değerleri arıtmadan sonra ölçülür. Atık su arıtma tesisi, tesis içinde veya merkezi bir yerde olabilir.		
2 Soğutma kulesi tahliye suyu dahil değildir		
3 Ton ürün başına kilogram olarak tehlikeli atık (işleme veya yakmaya) (kg/t)		
4 Ton ürün başına kilogram cinsinden etkisiz atık (atık sahasına) (kg/t)		

Tablo 13.6: GPPS üretimi için MET ile ilişkili emisyon ve tüketim seviyeleri (MET İES)

HIPS	Ton ürün başına birim	MET İES
Hava emisyonları		
Toz	g	20
UOB, toplam	g	85
Suya emisyonlar		
KOİ	g	30
Askıda katı maddeler	g	10
Hidrokarbonlar toplam	g	1,5
Atık su	t	0,8
Soğutma kulesi tahliye suyu	t	0,6
Atık		
Tehlikeli	kg	0,5
Tehlikesiz	kg	3
Tüketim		
Toplam enerji	GJ	1,48
Stiren	t	0,915
Madeni yağ	t	0,02
Kauçuk	t	0,07
Soğutma suyu (kapalı devre)	t	50
Proses suyu	t	0,519
Azot	t	0,010
Seyreltici	t	0,001
Katkı maddeleri	t	0,005
1 Sudaki emisyon değerleri arıtmadan sonra ölçülür. Atık su arıtma tesisi, tesis içinde veya merkezi bir yerde olabilir. 2 Soğutma kulesi tahliye suyu dahil değildir 3 Ton ürün başına kilogram olarak tehlikeli atık (işleme veya yakmaya) (kg/t) 4 Ton ürün başına kilogram cinsinden etkisiz atık (atık sahasına) (kg/t)		

Tablo 13.7: HIPS üretimi için MET ile ilişkili emisyon ve tüketim seviyeleri (MET İES)

EPS	Ton ürün başına birim	MET İES
Hava emisyonları		
Toz	g	30
Noktasal kaynaklardan pentan dahil UOB ¹	g	450 - 700
Suya emisyonlar		
KOİ	g	
Katılar toplam	g	
Hidrokarbonlar toplam	g	
Çözünmüş katılar	g	0,3
Atık su	t	5
Soğutma kulesi tahliye suyu	t	1,7
P ₂ O ₅ olarak fosfat	g	
Atık		
Tehlikeli	kg	3
Tehlikesiz	kg	6
Tüketim		
Toplam enerji	GJ	1,8
Stiren	t	0,939
Pentan	t	0,065
Soğutma suyu (kapalı devre)	t	17
Proses suyu	t	2,1
Azot	t	0,01
Katkı maddeleri	t	0,03
1 depolamadan kaynaklanan emisyonlar dahil değildir 2 Sudaki emisyon değerleri arıtmadan sonra ölçülür. Atık su arıtma tesisi, tesis içinde veya merkezi bir yerde olabilir. 3 Ton ürün başına kilogram olarak tehlikeli atık (işleme veya yakmaya) (kg/t) 4 Ton ürün başına kilogram cinsinden etkisiz atık (atık sahasına) (kg/t)		

Tablo 13.8: EPS üretimi için MET ile ilişkili emisyon ve tüketim seviyeleri (MET İES)

13.4 PVC üretimi için MET

Genel MET'e ek olarak (bkz. Bölüm 13.1) PVC üretimi için aşağıdaki MET'in dikkate alınması gerekir.

1. **MET sızıntıları ve sonucunda ortaya çıkan hava, toprak ve su kirliliğini önlemek üzere tasarlanmış ve bakımı yapılmış, VCM besleme stoku için uygun depolama tesislerinin kullanılmasıdır (bkz. Bölüm 12.4.1)**

MET, VCM'yi aşağıdakilerde depolamaktır:

- atmosferik basınçta soğutulan tanklarda veya
- ortam sıcaklığında basınçlı tanklarda.

MET, tankları aşağıdakilerle donatarak VCM emisyonlarından kaçınmaktır:

- soğutmalı geri akış yoğunlaştırıcıları ve/veya
- VCM geri kazanım sistemine veya uygun havalandırma arıtma ekipmanlarına bağlantı.

2. **VCM boşaltma için MET, bağlantılardan kaynaklanan emisyonları önlemektir (bkz. Bölüm 12.4.2).**

MET, aşağıdaki tekniklerden birini kullanmaktır:

- buhar denge hatlarının kullanımı
- ayırmadan önce bağlantılardan VCM tahliyesi ve arıtımı

3. **MET, reaktörlerden kaynaklanan artık VCM emisyonlarını azaltmaktır (bkz. Bölüm 12.4.3)**

MET, aşağıdaki veya eşdeğer tekniklerin uygun bir kombinasyonunu kullanmaktır:

- reaktörlerin açılma sıklığının azaltılması
- havayı VCM geri kazanım birimine yönlendirerek reaktörün basıncının giderilmesi;
- sıvı içeriğin kapalı kaplara boşaltılması
- reaktörün su ile durulanması ve temizlenmesi;
- bu suyun sıyırma sistemine boşaltılması
- gazların VCM geri kazanım birimine aktarılmasıyla, eser miktarda kalan VCM'yi gidermek için reaktörün atıl gazla buharlanması ve/veya yıkanması.

4. **MET düşük VCM içeriği elde etmek amacıyla süspansiyon veya latekse sıyırma uygulanmasıdır (bkz. Bölüm 12.4.4)**

Sıcaklık, basınç ve kalma süresinin uygun bir kombinasyonu ve serbest lateks yüzeyinin toplam lateks hacmine oranının en üst düzeye çıkarılması, yüksek verimin elde edilmesinde temel unsurlardır.

5. **PVC üretimi için MET, aşağıdakilerin bir kombinasyonunu kullanmaktır:**

- sıyırma
- flokülasyon (topaklaştırma)

- biyolojik atık su arıtma (bkz. Bölüm 12.1.18).

6. MET, kurutma işleminden kaynaklanan toz emisyonlarını önlemektir (bkz. Bölüm 12.4.5)

Emülsiyon ve süspansiyon PVC arasındaki partikül boyutu farkı nedeniyle, aşağıdaki gibi çeşitli teknikler MET olarak kabul edilir:

- MET, emülsiyon PVC için birden fazla torba filtre kullanmaktır.
- MET, mikrosüspansiyon PVC için torba filtreler kullanmaktır.
- MET, süspansiyon PVC için siklon kullanmaktır.

7. MET, geri kazanım sisteminden kaynaklanan VCM emisyonlarının arıtılmasıdır (bkz. Bölüm 12.4.6)

MET, aşağıdaki tekniklerden bir veya daha fazlasını ya da eşdeğer(ler)ini kullanmaktır:

- absorpsiyon
- adsorpsiyon
- katalitik oksitleme
- yakma.

8. MET teçhizat bağlantıları ve salmastralardan kaynaklanan kaçak VCM emisyonlarının önlenmesi ve kontrol edilmesidir (bkz. Bölüm 12.4.7)

Emisyonlar yeterli işletim, etkili 'sızıntısız' teçhizat seçimi, VCM izleme sistemlerinin kurulması ve ilgili tüm contaların bütünlüğünün kontrol edildiği rutin inceleme ile en aza indirilirler. Tespit ve onarım programları, tesislerin sağlık, güvenlik ve çevre yönetim sistemlerinin bir parçasıdır. Bu eylemler aynı zamanda tesis personelinin sağlığını korumak için gereken düşük maruziyet seviyesine ulaşmak için de gereklidir.

9. MET polimerizasyon reaktörlerinden kaynaklanan arıza VCM emisyonlarının önlenmesidir (bkz. Bölüm 12.4.8)

MET, aşağıdaki tekniklerden bir veya daha fazlasını ya da eşdeğer(ler)ini kullanmaktır:

- reaktör beslemeleri ve çalışma koşulları için özel kontrol aygıtlaması
- reaksiyonu durdurmaya yönelik kimyasal inhibitör sistemleri
- acil durum reaktör soğutma kapasitesi
- çalkalama için acil durum güç kaynağı*
- VCM geri kazanım sistemine kontrollü acil havalandırma kapasitesi.

(*) Katalizör sadece suda çözünür ise, çalkalama için acil durum güç kaynağı gerekli değildir.

10. Bölüm 13.1 ve 13.4'teki MET dikkate alındığında, aşağıdaki emisyon ve tüketim seviyeleri PVC üretimi için MET ile ilişkilidir

PVC	Ton ürün başına birim	MET İES S-PVC	MET İES E-PVC
Hava emisyonları			
Toplam VCM	g	18 - 45	100 - 500
PVC tozu	g	10 - 40	50 - 200
Suya emisyonlar			
Suya VCM*	g	0,3 - 1,5	1 - 8
KOI**	g	50 - 480	
Askıda katı maddeler****	g	10	
Atık			
Tehlikeli atık***	g	10 - 55	25 - 75
* AAT'den önce ** nihai atık su içinde *** >%0,1 VCM içeren katı atık **** ön arıtmadan sonra bu yöntemle, PVC üretim tesisleri veya kombine EDC, VCM ve PVC üretimi için nihai atık suda 1 - 12 g/t PVCM arasında AOX değerleri elde edilir.			

Tablo 13.9: PVC üretimi için MET ile ilişkili emisyon ve tüketim seviyeleri

Görüş ayrılığı

Üç Üye Devlet, Tablo 13.9'da verilen değerlere karşı görüş ayrılığının kayda geçirilmesini talep etmiştir. Bölüm 5.3'te verilen bilgilere göre Tablo 13.10'da gösterilen değerler MET olarak kabul edilecektir:

PVC	Ton ürün başına birim	MET İES S-PVC	MET İES E-PVC
Hava emisyonları			
Toplam VCM	g	18 - 72	160 - 700

Tablo 13.10: Görüş ayrılığı – MET teknikleriyle ilişkili VCM emisyonları

Aralığın üst değeri küçük üretim tesisleri için geçerlidir. MET İES'in geniş aralığı, farklı MET performansından değil, farklı ürün karışımı imalatından kaynaklanmaktadır. Bu MET İES aralığının tümü, bütün proseslerine MET uygulayan tesislerle ilişkilidir.

13.5 Doymamış polyester üretimi için MET

Genel MET'e ek olarak (bkz. Bölüm 13.1) doymamış poliestерlerin üretimi için aşağıdaki MET'in dikkate alınması gerekir.

1. MET, dışa atım gazlarının arıtılmasıdır (bkz. Bölüm 12.5.1)

MET, aşağıdaki tekniklerden bir veya daha fazlasını ya da eşdeğer(ler)ini kullanmaktır:

- termal oksitleme
- aktif karbon
- glikol yıkayıcılar
- süblimasyon kutuları.

2. MET esas olarak reaksiyondan kaynaklanan atık suyun termal arıtımıdır (bkz. Bölüm 12.5.2).

Sıvı atık ve atık gaz yakma teçhizatının kombinasyonu, mevcut durumda en genel tekniktir.

3. Bölüm 5.13 ve 13.4'teki MET dikkate alındığında, aşağıdaki emisyon ve tüketim seviyeleri doymamış polyester üretimi için MET ile ilişkilidir:

UP	Birim	MET İES aralığı	
Tüketim			
Enerji	GJ/t	2	3,5
Su	m³/t	1	5
Hava emisyonları			
Havaya UOB	g/t	40	100
Havaya CO	g/t		50
Havaya CO ₂	kg/t	50	150
Havaya NO _x	g/t	60	150
Havaya SO ₂	g/t	~ 0	100
Havaya parçacıklar	g/t	5	30
Atık			
Harici arıtmaya giden tehlikeli atık	kg/t		7

Tablo 13.11: UP üretimi için MET ile ilişkili emisyon ve tüketim seviyeleri

13.6 ESRB üretimi için MET

Genel MET'e ek olarak (bkz. Bölüm 13.1) ESRB üretimi için aşağıdaki MET'in dikkate alınması gerekir.

1. MET tesis depolama tanklarının tasarımı ve bakımını sızıntıları ve bunun sonucunda ortaya çıkan hava, toprak ve su kirliliğini önleyecek şekilde yapmaktır (bkz. Bölüm 12.6.1)

MET, bütadienin dışarıdaki yangından kaynaklanan riski en aza indirmek için refrakter malzeme ile kaplanmış kürelerde kendi buhar basıncı altında depolanmasıdır.

MET, stireni harici bir eşanjör aracılığıyla soğuk koşullar altında depolamaktır.

MET, aşağıdaki tekniklerden bir veya daha fazlasını ya da eşdeğer(ler)ini kullanmaktır:

- seviye değişiminin en aza indirilmesi (yalnızca entegre tesisler)
- gaz denge hatları (yalnızca yakındaki tanklar)
- yüzer tavanlar (yalnızca büyük tanklar)
- havalandırma yoğunlaştırıcıları
- geliştirilmiş stiren sıyırma
- havalandırma geri kazanımının harici arıtmaya yönlendirilmesi (genellikle yakma)

2. MET, difüz (kaçak) emisyonları kontrol etmek ve en aza indirmektir (bkz. Bölüm 12.6)

MET, aşağıdaki veya eşdeğer teknikleri kullanmaktır:

- flanşların, pompaların, salmastraların vb. izlenmesi
- önleyici bakım
- kapalı döngü örnekleme
- tesis güncellemeleri: tandem mekanik salmastralar, sızdırmaz vanalar, geliştirilmiş contalar

3. MET arıtma için (genellikle tutuşturma) proses teçhizatından havalandırma gazlarının toplanmasıdır (bkz. Bölüm 12.6)

4. MET, suyu geri dönüştürmektir (bkz. Bölüm 12.6)

5. MET biyolojik arıtma veya eşdeğer tekniklerin kullanımıyla atık suyun arıtılmasıdır (bkz. Bölüm 12.6)

6. MET, iyi ayrıştırmayla tehlikeli atık hacminin en aza indirilmesi ve dış arıtmaya gönderilmek üzere toplanmasıdır (bkz. Bölüm 12.6)

7. MET, iyi yönetim ve saha dışı geri dönüşüm yoluyla tehlikesiz atık hacminin en aza indirilmesidir (bkz. Bölüm 12.6)

8. Bölüm 13.1 ve 13.6'daki MET dikkate alındığında, aşağıdaki emisyon ve tüketim seviyeleri ESRB üretimi için MET ile ilişkilidir:

	Birim	MET İES
Hava emisyonları		
Toplam UOB	g/t katı ürün	170 - 370
Suya emisyonlar		
KOI	g/t	150 - 200

Tablo 13.12: Ton ürün başına ESRB üretimi için MET ile ilişkili emisyon ve tüketim seviyeleri

13.7 Bütadien içeren çözeltiyle polimerize edilmiş kauçuklar için MET.

Genel MET'e ek olarak (bkz. Bölüm 13.1) SBR üretimi için aşağıdaki MET'in dikkate alınması gerekir.

1. MET, aşağıdakilerden birini veya her ikisini veya eşdeğer bir tekniği kullanarak çözücülerini uzaklaştırmaktır:

- buharsızlaştırma ekstrüzyonu
- buharla sıyırma.

13.8 Poliamid üretimi için MET

Genel MET'e ek olarak (bkz. Bölüm 13.1) poliamidlerin üretimi için aşağıdaki MET'in dikkate alınması gerekir.

1. MET poliamid üretim proseslerinden çıkan baca gazlarının yaş yıkamayla artırılmasıdır.

13.9 Polietilen tereftalat liflerinin üretimi için MET

Genel MET'e ek olarak (bkz. Bölüm 13.1) PET lifi üretimi için aşağıdaki MET'in dikkate alınması gerekir.

1. MET, PET üretim proseslerinden gelen atık su AAT'ye gönderilmeden önce aşağıdakiler gibi bir atık su ön arıtma sisteminin uygulanmasıdır:

- sıyırma
- geri dönüşüm
- veya eşdeğeri

2. MET, PET üretiminden kaynaklanan atık gaz akışlarını arıtmak üzere katalitik oksitleme veya eşdeğer tekniklerin kullanılmasıdır.

13.10 Viskon lif üretimi için MET

Genel MET'e ek olarak (bkz. Bölüm 13.1) viskon lif üretimi için aşağıdaki MET'in dikkate alınması gerekir.

1. MET, eğirme tezgahlarının muhafaza edilerek çalıştırılmasıdır (bkz. Bölüm 12.7.1)
2. MET, CS₂ geri kazanımı ve prosese geri dönüşümü için eğirme koridorlarından gelen dışa atım havasının yoğunlaştırılmasıdır (bkz. Bölüm 12.7.2)
3. MET aktif karbon üzerinde adsorpsiyon yoluyla dışa atım hava akımlarından CS₂ geri kazanımıdır (bkz. Bölüm 12.7.3)

Dışa atım havasındaki H₂S derişimine bağılı olarak, adsorptif CS₂ geri kazanımı için farklı teknolojiler mevcuttur.

4. MET, dışa atım havasına H₂SO₄ üretilen katalitik oksitlemeye dayalı dışa atım havası kükürt giderme işlemlerinin uygulanmasıdır (bkz. Bölüm 12.7.4)

Kütle akışlarına ve derişimlerine bağılı olarak, kükürt içeren dışa atım gazlarını oksitlemek için bir dizi farklı işlem mevcuttur.

5. MET, eğirme banyolarından sülfatın geri kazanılmasıdır (bkz. Bölüm 12.7.5)

MET, sülfatın Na₂SO₄ olarak atık sudan uzaklaştırılmasıdır. Yan ürün ekonomik olarak değerlidir ve satılabilir.

6. MET alkali çökeltme ve ardından sülfür çökeltme ile atık sudan Zn indirgenmesidir (bkz. Bölüm 12.7.6).

MET, 1.5 mg/l Zn derişimi elde etmek olarak tanımlanır.

Hassas su kütleleri için MET, 0.3 mg/l Zn derişimi elde etmektedir.

7. MET, hassas su kütleleri için anaerobik sülfat indirgeme tekniklerinin kullanılmasıdır (bkz. Bölüm 12.7.7).

Daha fazla sülfat giderimi gerektiğinde, H₂S anaerobik indirgemesi yapılır.

8. MET, tehlikeli olmayan atıkların yakılması (bkz. Bölüm 12.7.8) ve buhar veya enerji üretimine yönelik ısı geri kazanımı için akışkan yataklı yakma fırınlarının kullanılmasıdır.

9. Bölüm 13.1 ve 13.10'daki MET dikkate alındığında, aşağıdaki emisyon ve tüketim seviyeleri viskon kesikli lif üretimi için MET ile ilişkilidir:

Viskon kesikli lifler	Ton ürün başına birim	MET İES aralığı	
Ton ürün başına tüketim			
Enerji	GJ	20	30
Proses suyu	m ³	35	70
Soğutma suyu	m ³	189	260
Hamur	t	1,035	1,065
CS ₂	kg	80	100
H ₂ SO ₄	t	0,6	1,0
NaOH	t	0,4	0,6
Zn	kg	2	10
Eğirme bitişi	kg	3	5
NaOCl	kg	0	50
Ton ürün başına emisyonlar			
Havaya S	kg	12	20
Suya SO ₄ ²⁻	kg	200	300
Suya Zn	g	10	50
KOI	g	3000	5000
Atık			
Tehlikeli atık	kg	0,2	2
Gürültü			
Sınırdaki gürültü	dB(A)	55	70

Tablo 13.13: Viskon kesikli lif üretimi için MET ile ilişkili emisyon ve tüketim seviyeleri

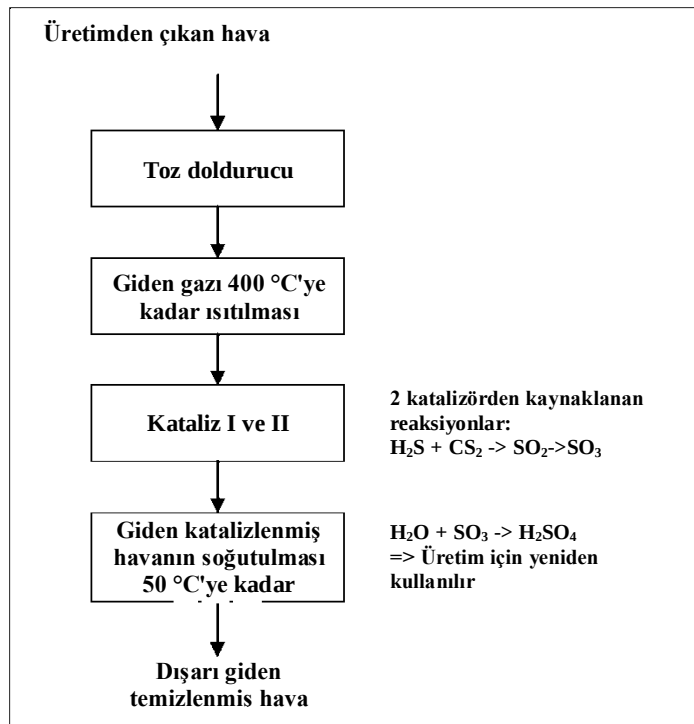
14 GELİŞTİRİLMEKTE OLAN TEKNİKLER

14.1 Viskon lif üretiminde H₂SO₄ geri kazanımına yönelik katalitik ısı yenilemeli proses

Tanım

Bu endüstriyel prototip fabrikasında, lastik ipliği eğirme ve arıtma sonrasında kaynaklanan 100000 Nm³/s akış hacmine sahip zayıf yüklü dışa atım gazı (yaklaşık 2 g/Nm³ CS₂) yerinde temizlenmektedir. Düşük SO₂ derişimleri, ototermik yanmayı engeller, bu nedenle bu tesis, ısı yenilemeli kataliz ilkesine göre çalışır. Böylece, soğurma prosesinin ısısı, dönüşümlü olarak kullanılan iki reaktörde seramik depolama kütleleri aracılığıyla dışa atım gazlarının ısıtılması için kullanılır. Isıtmadan sonra, yaklaşık 450 °C'de bir asil metal katalizör üzerinde SO₃ oluşturan doğrudan oksitleme ve diğer ilgili seramik reaktör üzerinde yoğunlaştırma gerçekleşir.

Sürecin şematik bir görünümü Şekil 14.1'de gösterilmektedir:



Şekil 14.1: Çift katalizli desülfürizasyon ve H₂SO₄ üretimi [43, Glanzstoff]

Elde edilen çevresel faydalar

CS₂ ve H₂S emisyonlarının azaltılması.

Ortamlar arası etkiler

- SO₂ emisyonlarında artış
- sülfürik asit tekrardan prosese verilir.

İşletim verileri

Kalıntı SO_x (SO₂ olarak) emisyonları yaklaşık 180 mg/Nm³'tür. Kalıntı CS₂ için verilen rakam 45 mg/Nm³'tür ve dışa atım gazında H₂S izlenebilir değildir.

Uygulanabilirlik

Özellikle düşük derişimli çıkış gazı akımları için geçerlidir.

Ekonomi

Veri bulunamamıştır.

Uygulamanın itici gücü

Çevresel, yasal ve ekonomik nedenler.

Örnek tesisler

Glanzstoff, Avu.

Referans literatür

[30, UBA, 2004], [43, Glanzstoff]

15 SON DEĞERLENDİRMELER

Çalışma sürecinin zamanlaması

Polimer Üretimi için Mevcut En İyi Teknikler hakkında bilgi alışverişi 2003 ile 2005 arasında gerçekleştirilmiştir. Bilgilerin toplanması, bu dokümanın taslağının hazırlanması ve bu dokümanın iki istişare ve nihai TÇG toplantısında oluşan yorumlara dayalı olarak geliştirilmesi iki yıl sürmüştür. Tablo 15.1, çalışmanın kilometre taşlarını göstermektedir.

Başlangıç toplantısı	3-4 Aralık 2003
İlk taslak	Eylül 2004
İkinci taslak	Nisan 2005
Nihai Teknik Çalışma Grubu toplantısı	24-27 Ekim 2005

Tablo 15.1: Bu doküman için çalışmanın zamanlaması

Bilgi kaynakları ve dokümanın gelişimi

Bazı raporlar, dokümanın gelişimi için hedefe yönelik bilgi sağlamak üzere kasten başlangıç toplantısından önce detaylandırılmıştır. Raporlar, Avrupalı polimer üreticilerinin çoğunluğunu temsil eden endüstri birliği Plastics Europe ile Almanya, İtalya ve Fransa tarafından sunulmuştur. Bu dokümanlar ilk taslak için yapı taşları olarak kabul edilebilir.

Bilgilerin büyük bir kısmı, genellikle bir veya daha fazla TÇG üyesinin organize ve eşlik ettiği İspanya, Belçika, Hollanda ve Avusturya'da gerçekleştirilen 12 üretim tesisi ziyaretinden elde edilmiştir. Ek olarak, çok çeşitli diğer kaynaklar bilgi ve iyi uygulama örnekleri sağlamıştır. Kaynaklar, Endüstri ve Üye Devlet gölge gruplarını içerir. Ek olarak, ikinci taslağa iki bölümün daha dahil edilebilmesi için gerekli olan bilgiler Plastics Europe ve Avusturya tarafından sağlanmıştır.

Genel olarak, bilgi alışverişinde endüstri derneklerinin girdileri hakimdi.

Bu doküman, ilk taslağa yapılan yaklaşık 600 yorum ve ikinci taslağa yapılan yaklaşık 600 yorum temel alınarak geliştirilmiştir. Nihai toplantıdaki ana tartışma konuları, MET ile ilişkili emisyon seviyeleri ve bunların sağlanan verilerden nasıl türetildiğine ilişkin metodoloji ve üretim süreçleri ile UOB imhası için kullanılan belirli boru çıkışı teknolojilerinin uygulanabilirliği idi.

Sağlanan bilgiler

Sektörün karmaşıklığından dolayı ve başlangıç toplantısında da kabul edildiği üzere, bu doküman polimerler için tüm üretim proseslerini kapsayamaz. Bu doküman, en önemli ürünlere veya ürün ailelerine odaklanmaktadır. Polioksümetilen veya polikarbonat gibi bazı önemli ürünler, bilginin sunulmamış olması nedeniyle ele alınmamaktadır.

Poliamid ve PET üretimi ve işlenmesinde gözlenen geniş emisyon ve tüketim aralıkları, söz konusu olan ürüne bağlıdır ve MET ile ilişkili emisyon ve tüketim seviyelerini belirlemek için bunların daha iyi anlaşılacak üzere değerlendirilmesi gerekir.

MET ile ilişkili emisyon ve tüketim seviyelerinin belirlenmesi için metodoloji

APME tarafından sağlanan mevcut emisyon ve tüketim verileri istatistiksel bir yaklaşım göstermektedir; örneğin MET seviyesi ilk 25 tesisin performansına veya tesislerin ilk %50'sine göre belirlenmektedir. Bu yaklaşım için teknik olarak gerekçelendirilebilir olduğunda, TÇG

tarafından kabul edildi.

Bütadien içeren çözelti polimerize kauçuklar için hiçbir teknik gerekçe üzerinde anlaşmaya varılamamıştır. Bu nedenle, MET ile ilişkili emisyon ve tüketim seviyeleri tanımlanamamıştır.

Fikir birliği düzeyi

Bilgi alışverişi verimli geçmiş ve Teknik Çalışma Grubu'nun son toplantısı ve takip eden süreçte yüksek düzeyde fikir birliğine varılmıştır. Yalnızca bir görüş ayrılığı kaydedilmiştir. Ancak, artan gizlilik endişelerinin çalışma boyunca önemli bir engel teşkil ettiğini belirtmek gerekir.

Gelecekteki çalışmalar için tavsiyeler

Bu dokümanın kapsamının genişletilmesi ve bir inceleme sürecinde daha fazla ürün ve genel prosesin dahil edilmesi önerilir. Bu amaç doğrultusunda, Üye Devletlerde veri toplama ve güncelleme, inceleme sürecinin çok öncesinde gerçekleştirilmiş olmalıdır.

Termal oksitleyicilerden kaynaklanan emisyon verileri için bilgiler, bunları çalıştırmak için kullanılan yakıttan kaynaklanan emisyonların dahil edilip edilmediğini açıklayan bir ifade içermelidir. Bu dokümanda APME tarafından sağlanan veriler söz konusu olduğunda, bu emisyonlar dahil edilmiştir.

Gelecekteki Ar-Ge çalışmaları için önerilen konular

AK, Araştırma ve Teknolojik Geliştirme programları ile temiz teknolojiler, geliştirilmekte olan atık akımı arıtma ve geri dönüşüm teknolojileri ve yönetim stratejilerini konu alan bir dizi projeyi faaliyete geçirmekte ve desteklemektedir. Bu projeler gelecekteki MET-Ref incelemelerine faydalı katkılar sunabilir. Dolayısıyla, okuyucuların bu dokümanın kapsamıyla ilgili araştırma sonuçları konusunda EIPPCB'yi (Avrupa Entegre Kirlilik Önleme ve Kontrol Bürosu) bilgilendirmeleri rica olunur (ayrıca dokümanın Önsözüne göz atın).

REFERANSLAR

- 1 APME (2002). "BAT Reference Document: Contribution by Industry".
- 2 APME (2002). "Best Available Techniques: Production of Polyethylene".
- 3 APME (2002). "Best Available Techniques: Production of Polystyrenes and Expandable Polystyrenes".
- 4 APME (2004). "Best Available Techniques: Production of Polyamides".
- 5 CEFIC (2003). "Best available Techniques, Production of unsaturated Polyesters".
- 7 California Energy Commission (1982). "Cogeneration Handbook".
- 8 European Commission (2003). "BREF on common waste water and waste gas treatment / management systems in the chemical sector", European Commission.
- 9 ECVN (2004). "Identification, measurement and control of fugitive emissions from process equipment leaks".
- 10 ECVN (2001). "ECVN reference method for the assesment of atmospheric emissions from gasholders (revision 2)".
- 12 Hiltcher, M., Smits (2003). "Industrial pigging technology", Wiley-VCH, 3-527-30635-8.
- 13 International Institute of Synthetic Rubber Producers, I. (2002). "Best Available Techniques: Production of Emulsion polymerised Styrene-Butadiene Rubber (ESBR)".
- 14 Winnacker-Kuechler (1982). "Chemische Technologie, Technology for organic compounds", Carl Hanser Verlag, Muenchen.
- 15 Ullmann (2001). "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Wiley-VCH.
- 16 Stuttgart-University (2000). "Resource-sparing production of polymer materials", Institute for Plastics Testing and Plastics Engineering.
- 18 Pfeleiderer, W. (2004). "ZSK MEGAcouplers The polyolefin machines."
- 19 ESIG (2003). "Guide on VOC emissions management".
- 20 CIRFS, C. I. d. I. R. e. d. F. S. (2003). "Best Available Techniques: Polyester Fibre Technology".
- 21 G. Verhies, J.-M. B. (2003). "French contribution for the Kick-off meeting of the Technical Working Group for Best Available Techniques for the production of Polymers".
- 22 Ministerio de Medio Ambiente, S. (2003). "Location, Capacity and Production of Polymer Installations in Spain at the end of 2002".
- 23 Roempp (1992). "Roempp Chemie Lexikon", G. Thieme Verlag, 3137348102.
- 25 J. Brandrup and E. Immergut (1998). "Polymer Handbook", John Wiley & Sons, 0 471 47936 5.
- 27 TWGComments (2004). "Comments made by the TWG on the first draft document."

- Excel spreadsheet."
- 28 Italy (2004). "Polyamides", TWG.
- 29 M. Parth; N. Aust and K. Lederer (2003). "Molecular Characterization of Ultra-high Molar Mass and Soluble Fractions of Partially Cross-linked Polyethylenes", Int. J. Polym. Anal. Charact., 8.
- 30 UBA, A. (2004). "Austrian Mini BREF Cellulose Fibres".
- 31 UBA, U. (2004). "Medienübergreifende Umweltkontrolle in ausgewählten Gebieten. Umweltbundesamt", Bd. M-168. Wi.
- 35 Chemiefaser, I. "Man-made Fibres, The way from production to use".
- 36 Retzlaff, V. (1993). "Reststoffproblematik bei der Herstellung von synthetischen Chemiefasern", Technische Hochschule Koethen, Institut fuer Umwelttechnik.
- 37 CIRFS, C. I. d. I. R. e. d. F. S. (2004). "Proposal for a BREF document on Viscose fibres".
- 38 Plastics_Europe (2004). "An analysis of plastics consumption and recovery in Europe".
- 39 APME (2003). "Annual Report".
- 40 Fechiplast_Belgian_Plastics_Converters'_Association.
- 41 Lenzing-Technik.
- 42 International Institute of Synthetic Rubber producers (2004). "BAT Production of Solution Polymerised Rubber containing Butadiene".
- 43 Glanzstoff, A., Glanzstoff Austria.
- 46 TWGComments (2005). "Comments made by the TWG on the second draft document. Excel spreadsheet."
- 48 EPA (1989). Reference Method 21, "Determination of Volatile Organic Compounds Leaks".

TERİMLER SÖZLÜĞÜ

ABS	poliakrilonitril-bütadien-stiren
AC	alkali selüloz
asit	proton vericisi. Su çözeltisine hidrojen iyonu vermeye kısmen yatkın olan madde
AH tuzu	1.6 heksametilendiamin ve 1.6 heksandikarboksilik asidin reaksiyonuyla elde edilen organik tuz
AOCI	adsorplanabilir organik klor bileşikler
AOX	adsorplanabilir organik halojen bileşikler. Bir su numunesinde mevcut olan, aktifleştirilmiş karbon tarafından soğurulabilen tüm halojen bileşiklerinin (flor hariç), klor olarak ifade edilen, bir litredeki miligram cinsinden derişimi.
APE	alkil fenol etoksilatlar
API ayırıcı	petrol/su/çamur ayırıcı (Amerikan Petrol Enstitüsü tarafından geliştirilmiştir)
Akifer	bir kuyuya veya kaynağa kullanılabilir miktarda su verebilen bir su taşıyıcı kaya tabakası (çakıl ve kum dahil)
Özümlene kapasitesi	doğal bir su kütlelerinin atık suları veya zehirli maddeleri zararlı etkiler olmaksızın ve su yaşamına zarar vermeden alma yeteneği
ASA	akrilonitril stiren akrilat
Bakteri kırıcı	bakterileri kontrol etmek veya yok etmek için kullanılan bir pestisit
MET	mevcut en iyi teknikler
METİES	Mevcut en iyi teknikle ilişkili emisyon seviyesi
BCF	kesintisiz sürekli filament
HF	kesikli flokülasyon
BFO	bunker fuel oil
KBS	buhar üretmeye yönelik kazan besleme suyu
Biyokimyasallar	doğal yollarla oluşan veya doğal yollarla oluşanlarla eşdeğer olan kimyasallar. Hormonlar, feromonlar ve enzimler bunlara örnektir. Biyokimyasallar; böceklerin çiftleşme modellerini bozma, büyümeyi düzenleme veya kovucu görevi görme gibi zehirsiz ve öldürücü olmayan etki şekilleriyle pestisit görevi görür
Biyobozunur	mikroorganizmalar veya diğer biyolojik ortamlar tarafından fiziksel ve/veya kimyasal olarak parçalanabilen. Örneğin birçok kimyasal, gıda artıkları, pamuk, yün ve kağıt biyobozunurdur.
BOİ	biyokimyasal oksijen ihtiyacı: organik maddeyi ayrıştırmak için mikroorganizmalar tarafından ihtiyaç duyulan çözölmüş oksijen miktarı. Ölçüm birimi mg O ₂ /l'dir. Avrupa'da BOİ genellikle 3 (BOİ ₃), 5 (BOİ ₅) veya 7 (BOİ ₇) gün sonra ölçölür.
BPU	kesikli polimerizasyon ünitesi
BR	Bütadien kauçuk
MET-Ref	MET referans dokümanı
BTEX	benzen, toluen, etilbenzen, ksilen
BTX	benzen, toluen, ksilen
CAS	chemical abstracts service
CCR	conradson karbon kalıntısı
CF	sürekli flokülasyon
CHP	ısı ve güç kojenerasyonu
KOİ	kimyasal oksijen ihtiyacı: atık suda bulunan maddeleri yaklaşık 150 °C'de kimyasal olarak yükseltgemek için gereken, oksijen olarak ifade edilen potasyum dikromat miktarı.
Konkarbon	Conradson karbon = karbon kalıntısı miktarı
Ortamlar arası etkiler	hava/su/toprak emisyonlarının, enerji kullanımının, hammaddelerin tüketiminin, gürültü ve su çıkarımının (EKÖK Direktifi ile gerekli kılınan her şeyin) çevresel etkilerinin hesaplanması.
CSTR	sürekli karıştırımlı tank reaktörü
DAF	çözölmüş havalı yüzdürme
DCPD	disiklopentadien
Difüz emisyon	uçucu veya hafif, tozlu maddelerin çevreyle (normal işletim

	koşullarındaki atmosfer) doğrudan teması sonucu meydana gelen emisyonlar. Bunlar: • teçhizata ait tasarım (örn. filtreler, kurutucular, vb.) • işletim koşulları (örn. malzemenin konteynerler arasında aktarımı sırasında) • işletim türü (örn. bakım faaliyetleri) • veya diğer ortamlara (örn. soğutma suyuna veya atık suya) kademeli olarak gerçekleşen salınım sonucu oluşabilir.
Difüz kaynaklar	birden fazla ve belirli bir alan içerisinde dağınık halde olan, benzer difüz veya doğrudan emisyonların kaynakları.
DMT	dimetil tereftalat
KK	kuru katı (içeriği). Materyalin standart test yöntemi ile kurutulduktan sonra kalan kütlesi.
EC50	etki derişimi 50. Tek doz verildikten sonra test popülasyonunun %50'sinde etkilerin gözlemlendiği derişim. Etkiler arasında su piresinin hareketsizleşmesi, büyümenin, hücre bölünmesinin veya biyokütle üretiminin ya da algler tarafından klorofil üretiminin engellenmesi yer alır
ECVM	Avrupa Vinil Üreticileri Konseyi
EDC	etilen diklorür
Çıkış suyu	emisyonu oluşumuna neden olan fiziksel sıvı (kirleticilerle beraber hava veya su).
EG	etilen glikol
EI katalizörü	ester değişim katalizörü
EIPPCB	Avrupa EKÖK Bürosu
Geliştirilmekte olan teknikler	Potansiyel gelecek MET
Emisyon	tesiste yer alan tekil veya difüz kaynaklardan, doğrudan veya dolaylı olarak vibrasyon, ısı veya gürültünün havaya, suya veya karaya salınması
MET İES	MET kullanılarak elde edilebilecek emisyonlar ve tüketimler
Emisyon sınır değerleri	bir veya daha fazla zaman aralığında aşılamayacak olan, belirli özel parametreler cinsinden ifade edilen emisyon derişimi ve/veya düzeyi
Emülsiyonlaştırıcı	bir emülsiyonu stabilize eden madde
Boru çıkışı tekniği	nihai emisyonları veya tüketimi bazı ek işlemlerle azaltan, ancak temel işlemin asıl işleyişi üzerinde değişikliğe sebep olmayan teknik. Eşanlamlılar: "ikincil teknik", "azaltma tekniği". Zıt anlamlılar: "prosesle entegre teknik", "birincil teknik" (temel prosesin işleyişini belirli şekillerde değiştirerek brüt emisyonları veya tüketimi azaltan teknik).
BÇ	boru çıkışı
EP	elektrostatik toz tutucu
EPDM	etilen-propilen-dien kauçuk
EPS	genleşebilir polistiren
EPVC	Emülsiyon PVC
ESBR	emülsiyonla polimerize edilmiş stiren bütadien kauçuk
EVA	etilen-vinilasetat
Mevcut tesis	halihazırda işletilmekte olan veya bu Direktifin yürürlüğe koyulmasından önceki mevzuata uygun olarak yetkilendirilen ya da bu Direktifin yürürlüğe koyulduğu tarihi takip eden bir yıl içerisinde işleme başlamış olmak kaydıyla, yetkili merci nezdinde tam yetkilendirme talebine konu olan tesis.
FB	akışkan yatak
FDY	Tamamen çekilmiş iplik
FOY	Tamamen gerilmiş iplik
Kaçak emisyon	sıkı olmayan teçhizattan kaynaklanan emisyon/sızıntı: temelde basınç farkı ve bundan sonuçlanan sızıntıdan kaynaklanan, kapalı haldeki bir akışkanı (sıvı ya da gaz) muhafaza etmek için tasarlanan bir teçhizat parçasının zamanla gevşemesi nedeniyle çevreye gerçekleşen emisyon. Kaçak emisyon örnekleri: flanş, pompa, sızdırmaz veya sıkı teçhizat ve benzerinden gerçekleşen sızıntılar.
GSYİH	gayrisafi yurtiçi hasıla

GPPS	genel amaçlı polistiren
HDPE	yüksek yoğunluk polietilen
HFO	ağır fuel oil
HIPS	darbeye yüksek dirençli polistiren
HP	yüksek basınç
HPS	yüksek basınç ayırıcı
HTM	ısı aktarım ortamı
HVAC	ısı/havalandırma/klima
HVU	yüksek vakum ünitesi. Yüksek vakum altında çalışan üretim ünitesi (üretim hattındaki adım)
IBC	ara yığın taşıyıcı
IEF	Bilgi Alışverişi Forumu (Information Exchange Forum) (EKÖK Direktifi çerçevesindeki gayriresmi danışma kurumu).
imisyon	çevredeki kirlenici madde, koku veya gürültünün meydana gelmesi ve düzeyi
Kurulum	EKÖK Direktifinin Ek I kısmında sıralanan faaliyetlerin bir veya birkaçının ve sahada gerçekleştirilen faaliyetlerle teknik bağlantısı olan ve emisyon ve kirlilik üzerinde etkisi olabilecek herhangi diğer faaliyetlerin gerçekleştirildiği sabit teknik birim
EKÖK	entegre kirlilik önleme ve kontrolü
IPS	darbeye dirençli polistiren
IV	içsel viskozite
LDAR	sızıntı tespit ve onarım programı
LDPE	alçak yoğunluk polietilen
LLDPE	lineer alçak yoğunluk polietilen
LOEC	gözlenen en düşük etki derişimi. Bir test maddesinin, olumsuz etkilerin gözlemlenebildiği deneysel olarak belirlenen en düşük derişimi
LP	alçak basınç
LPS	alçak basınç ayırıcı
LTD	düşük sıcaklıkta kurutma
LVOC	büyük hacimli organik kimyasallar (MET-Ref)
MDI	metilen difenil diizosiyanat
MDPE	orta yoğunluk polietilen
Medyan	vakaların %50'sinin altında kaldığı değer
MEG	Mono etilen glikol
MF	membran filtreleme
MFI	eriyik akış indeksi
Miseller	sıvı bir kolloid içinde dağılmış yüzey aktif madde molekülleri kümesi
MLSS	karışık sıvıda askıda katı maddeler. Litre başına miligram olarak ifade edilen, aktif çamur karışık sıvısındaki askıda katı madde derişimi. Aktif çamur havalandırma üniteleri ile bağlantılı olarak yaygın olarak kullanılır
MMD	molar kütle dağılımı
İzleme	bir emisyonun veya diğer bir parametrenin gerçek değerinin ve varyasyonlarını belirlemek veya değerlendirmek amacı taşıyan; sistematik, periyodik veya anlık gözetleme, teftiş, örneklem ve ölçüm prosedürlerine, veya emisyon miktarları ve/veya salınan kirlenicilere dair eğilimlerle ilgili bilgiler sağlamaya yönelik diğer değerlendirme yöntemlerine dayanan süreç.
Çoklu ortam etkileri	bkz. ortamlar arası etkiler
MWD	moleküler ağırlık dağılımı
u/d	uygulanabilir değil VEYA mevcut değil (bağlama göre)
v/y	veri yok
Naftenler	parafinik dalların ekli olduğu moleküllerinde 5 veya 6 karbonlu bir veya daha fazla doymuş halka bulunan hidrokarbonlar (sıfat: naftenik).
NBR	nitril-bütadien kauçuk
N-Kj	Kjeldahl yöntemiyle analiz edilmiş azot

NMMO	N-metil-morfolin-N-oksit
NOAC	gözlemlenen akut etki yok derişimi
NOEC	gözlemlenen etki yok derişimi
İşletmeci	tesisi işleten veya kontrol eden veya ulusal mevzuat uyarınca öngörölmüş olduğu durumlarda, tesisin teknik işleyişine dair ekonomik yetkinin verilmiş olduğu gerçek veya tüzel kişi.
PA	poliamid
PBT	polibütölen tereftalat
PBu	polibütadien
PC	polikarbonat
PE	polietölen
PEEK	polietereterketon
PE-HD	polietölen, yüksek yoğunluk
PEI	polieterimid
PE-LD	polietölen, alçak yoğunluk
PE-LLD	polietölen, lineer alçak yoğunluk
PEN lifleri	Polietölen naftalat lifleri
PES	polietersülfon
PET	polietölen tereftalat
PFR	tıkaçlı akış reaktörü
PI	poliimid
PI	proses entegre
PLA	Polilaktik asit
PMMA	polimetil metakrilat
Kirletici	çevreye zarar verebilecek veya çevreyi etkileyebilecek bir madde veya maddeler grubu
POM	polioksimetölen (poliasetal)
PP	polipropilen
PPO	polifenölen oksit
PPS	polifenölen sülfür
Birincil tedbir/teknik	temel prosesin işleyişini belirli şekillerde değıştirerek ham emisyonları veya tüketimi azaltan teknik (bkz. boru çıkışı tekniğı)
PS	polistiren
PTA	politereftalik asit
PTFE	politetrafloroetölen
PUR	poliüretan
PVA	polivinil asetat
PVC	polivinil klorür
PVDC	poliviniliden klorür
PVDF	poliviniliden florür
SAN	polistiren-akrilonitril
SBC	Stiren blok kopolimer
SBR	stiren bütadien kauçuk
SBS	stiren bütadien stiren
SEBS	Stiren-etölen-bütölen-stiren
İkincil tedbir/teknik	bkz. boru çıkışı tekniğı
SEPS	Stiren-etölen-propölen-stiren
SIS	stiren izopren stiren
SM	stiren monomer
SMA	polistiren-maleik anhidrit
KOBİ	küçük ve orta büyüklükte işletme(ler)
Özgöl emisyon	üretim kapasitesi veya fiili üretim gibi bir referans temeline dayanan emisyon (örn. üretilen birim veya ton başına kütle olarak).
S-PVC	süspansiyon PVC
AK	askıda katılar (içerik) (suda) (ayrıca bkz. TAKM)
SSBR	çözelti stiren bütadien kauçuk
STR	kariştırmalı tank reaktörü
Yüzey aktif madde	Deterjanlarda, ıslatma maddelerinde ve köpürtme maddelerinde kullanılan bir sıvının yüzey gerilimini azaltan madde

SV	çözelti viskozitesi (SV)
SWS	ekşi su sıyırıcı
TBC	4-tert-bütilkatekol
TFC	klor içeriği sıfır
THF	tetrahidrofuran
TOK	toplam organik karbon – atık sulardaki organik bileşiklerin bir ölçütü. Tespitinde diğer indirgeyici maddeleri içermez (KOİCr'den farklı olarak). Toplam organik karbon (TOK) için Avrupa standart yöntemi: EN 1484
TMEDA	tetrametil etilendiamin
TPA	tereftalik asit
TK	toplam katı (içeriği). Materyalin kurutulmadan önceki katı içeriği
TAKM	toplam askıda katı madde (içeriği) (suda) (ayrıca bkz. AK)
TÇG	teknik çalışma grubu
UP	doymamış polyester
USEPA	Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
UV	morötesi
VDI	Verein Deutscher Ingenieure (Alman Mühendisler Derneği)
V.I.	akışkanlık indeksi
VA	vinil asetat
VCM	vinil klorür monomer
VKE	Verband Kunststoffherzeugende Industrie (Plastik Üreticileri Federasyonu - Almanya)
UOB	"uçucu organik bileşik", bu dokümanda 293,15 K'de 0,01 kPa veya daha fazla buhar basıncına sahip veya belirli kullanım koşulları altında buna karşılık gelen bir uçuculuğa sahip herhangi bir organik bileşik anlamına gelir;
WHB	atık ısı kazanı
AAT	Atık su arıtma tesisi

ORTAK BİRİMLER, ÖLÇÜLER VE SEMBOLLER

TERİM	ANLAMI
atm	normal atmosfer (1 atm = 101325 N/m ²)
bar	bar (1,013 bar = 1 atm)
°C	santigrat derece
cgs	santimetre gram saniye. Yerini büyük ölçüde metrik sisteme bırakmış bir ölçüm sistemidir.
cm	santimetre
cSt	santistok = 10 ⁻² stok
d	gün
g	gram
GJ	gigajul
Hz	hertz
s	saat
ha	hektar (10 ⁴ m ²)
J	joule
K	kelvin (0 °C = 273,15 K)
kA	kiloamper
kcal	kilokalori (1 kcal = 4,19 kJ)
kg	kilogram (1 kg = 1000 g)
kJ	kilojul (1 kJ = 0,24 kcal)
kPa	kilopaskal
kt	kiloton
kWs	kilowatt-saat (1 kwh = 3600 kJ = 3,6 MJ)
l	litre
m	metre
m ²	metrekare
m ³	metreküp
mg	miligram (1 mg = 10 ⁻³ gram)
MJ	megajul (1 MJ = 1000 kJ = 10 ⁶ jul)
mm	milimetre (1 mm = 10 ⁻³ m)
m/dak	dakikada metre
Mt	megaton (1 Mt = 10 ⁶ ton)
mt/yıl	yılda megaton
mV	milivolt
MW _e	megawatt elektrik (enerji)
MW _t	megawatt termal (enerji)
ng	nanogram (1 ng = 10 ⁻⁹ gram)
Nm ³	normal metreküp (101,325 kPa, 273 K)
Pa	Pascal
ppb	milyarda parça
ppm	milyonda parça (ağırlıkça)
ppmv	milyonda parça (hacimce)
sn	saniye
t	metrik ton (1000 kg veya 10 ⁶ gram)
t/g	günlük ton
t/yıl	yılda ton
V	volt
hacimce %	hacimce yüzde oranı (Ayrıca % v/v)
W	watt (1 W = 1 J/sn)
ağırlıkça %	ağırlıkça yüzde oran. (Ayrıca % a/a)
yr	yıl
~	yaklaşık; aşağı yukarı