



AVRUPA KOMİSYONU

Entegre Kirlilik Önleme ve Kontrolü

**İnorganik İhtisas Kimyasallarının Üretimine yönelik Mevcut
En İyi Tekniklere ilişkin Referans Belgesi**

Ağustos 2007

Bu belge, aşağıda belirtilen bir dizi öngörülen belgeler arasında yer alır (yazım anında belgelerin tamamı düzenlenmemiştir):

Mevcut En İyi Tekniklere ilişkin Referans Belgesi	Kod
Büyük Yakma Tesisleri	BYT
Madeni Yağ ve Gaz Rafinerileri	REF
Demir Çelik Üretimi	I&S
Demirli Metalleri İşleme Sanayii	FMP
Demir Dışı Metal Sanayileri	NFM
Demirhane ve Dökümhane Sanayii	SF
Metal ve Plastiklerin Yüzey İşlemi	STM
Çimento ve Kireç İmalat Sanayileri	CL
Cam İmalat Sanayii	GLS
Seramik İmalat Sanayii	CER
Yüksek Hacimli Organik Kimya Sanayii	LVOC
Organik İnce Kimyasalların İmalatı	OFC
Polimerlerin İmalatı	POL
Klor – Alkali İmalat Sanayii	CAK
Yüksek Hacimli İnorganik Kimyasallar - Amonyak, Asit ve Gübre Sanayileri	LVIC-AAF
Yüksek Hacimli Organik Kimyasallar - Katı ve Diğer Sanayiler	LVIC-S
İnorganik İhtisas Kimyasallarının Üretimi	SIC
Kimya Sektöründeki Ortak Atık Su ve Atık Gaz Arıtma/Yönetim Sistemleri	CWW
Atık Arıtma Sanayileri	WT
Atık Yakma	WI
Madencilik Faaliyetlerinde Maden Artıklarının ve Atık Kayaçların Yönetimi	MTWR
Hamur ve Kağıdı Sanayii	PP
Dokuma Sanayii	TXT
Deri Tabaklaması	TAN
Mezbahalar ve Hayvan Yan Ürünleri Sanayileri	SA
Yiyecek, MeşruMET ve Süt Sanayileri	FDM
Yoğun Kanatlı ve Domuz Yetiştirilmesi	ILF
Organik Çözücülerin Kullanıldığı Yüzey İşlemi	STS
Endüstriyel Soğutma Sistemleri	CV
Depolama Emisyonları	ESB
Referans Belge ...	
Genel İzleme İlkeleri	MON
Ekonomi ve Çapraz-Medya Etkileri	ECM
Enerji Verimliliği Teknikleri	ENE

Taslak ve kesinleştirilmiş belgelerin elektronik sürümleri <http://eEKOÖKb.jrc.es> adresinde genel erişimine sunulmaktadır ve bu adreste karşıdan yüklenebilir.

YÖNETİCİ ÖZETİ

‘İnorganik İhtisas Kimyasallarının Üretimi yönelik Mevcut En İyi Teknikler’ adlı MET (Mevcut En İyi Teknikler) Referans Belgesinde (MET-REF), bu kimyasalların üretimine ilişkin Mevcut En İyi Tekniklerin saptanması için bir grup Avrupalı uzman tarafından Teknik Çalışma Grubu (TÇG) bünyesinde yürütülmüş olan çalışma sunulmaktadır. Bu belgede, Konsey Yönergesi 96/61/EC’nin (EKÖK Yönergesi) 16(2) Maddesi kapsamında yapılan bilgi alışverişi yansıtılmaktadır.

Başlıca MET çıkarımlarının ve ilişkili tüketim ve emisyon düzeylerinin özetini oluşturan Bu yönetici özetinde ana bulgular açıklanmaktadır. Bu özet, belgenin amaçlarının, ne şekilde kullanılmasının amaçlandığının ve yasal şartların izah edildiği önsöz ile birlikte okunmalıdır.

Bu yönetici özeti, müstakil belge olarak okunabilir ve anlaşılabilir, ancak özet halinde olması nedeniyle bu belgenin tamamına yayılan ayrıntıları vermez. Dolayısıyla, MET karar alımındaki araç olarak, bu belgenin tamamının yerini alması amaçlanmaz.

Bu belgenin kapsamı

Dizide yer alan diğer MET-REF belgeleri ile birlikte bu belge, EKÖK Yönergesinin 4üncü Kısımında açıklanan faaliyetleri, yani ‘Kimya Sanayiini’ kapsama amacını taşır. Kimya sanayii dahilinde bu belge, ‘İnorganik İhtisas Kimyasalları’ (SIC) sektörüne odaklanmaktadır.

EKÖK Yönergesinde SIC teriminin tanımlanmıyor olması nedeniyle ve sektörde bu terime ilişkin ortak bir kavrayış bulunmuyor olmasından dolayı, bu belgede SIC ile Yüksek Hacimli İnorganik Kimyasallar (LVIC) arasında ayırım yapılmasına ilişkin ölçütler sunulmaktadır. Bunlara ek olarak, aşağıdaki SIC çalışma tanımı bu belgenin amacına yönelik olarak kullanılmaktadır:

‘İnorganik İhtisas Kimyasalı (SIC) terimi, bir kullanıcının veya sanayi sektörünün (ör. farmasötik) belirli gereksinimlerinin karşılanması için özelleştirilmiş bir şartname (ör. saflık) uyarınca genellikle görece küçük miktarlarda kimyasal işleme yöntemiyle sınav olarak imal edilen inorganik madde anlamına geliyor olarak alınmaktadır.’

SIC’nin, ilgili hammaddelerin ve üretim süreçlerinin çok yüksek çeşitlilikte olduğu göz önünde tutularak, bu belgede sınırlı sayıdaki SIC gruplarına (örneklendirme amaçlı) odaklanılmakta ve bu spesifik gruplardan her birine ilişkin MET bakımından çıkarım yapılmaktadır. Örneklendirme amaçlı gruplardan ve spesifik ilgili MET çıkarımlarından yola çıkılarak, bu belgede daha geniş bir SIC yelpazesinin üretimine uygulanıyor olarak görülen genel (veya ortak) MET çıkarımları türetilmektedir. Bu belgede geliştirilen örneklendirme amaçlı gruplar; inorganik ihtisas pigmentleri, fosfor bileşikler, silikonlar, inorganik patlayıcılar ve siyanürlerdir. Çözünebilir inorganik nikel tuzlarına ilişkin bilgi alışverişi, MET çıkarımlarının elde edilmelerine imkan tanıyacak bir oranda yerine getirilememiştir ve dolayısıyla inorganik nikel tuzlarına ilişkin bölümün bu belgeden çıkarılmasına karar verilmiştir.

SIC sektörü

Ortak bir SIC tanımının olmaması nedeniyle, SIC sektöründeki satışlar bakımından kesin rakamlar verilmemektedir. Bununla birlikte, SIC sektörü, Avrupa’daki toplam kimya sanayii satışlarının %10 ila 20’sini temsil etmektedir ve satışlar ılımlı bir artış trendi içindedir.

SIC sektörü sahip olduğu çeşitlilik ile ve kendi içindeki bölümlenmesi ile nitelenmektedir. Çok geniş çeşitlilikteki hammaddeler ve üretim süreçleri kullanılarak Avrupa genelinde binlerce SIC ürünü imal edilmektedir. SIC tesisleri, çoğunlukla kesintisiz veya kesikli işletim kiplerinin kullanıldığı küçük ve orta büyüklükteki tesislerdir. Bazı SIC tesislerinde yalnızca tek tipte SIC üretimi yapılmakta iken, çok amaçlı tesis niteliğine haiz olan diğerlerinde pek çok farklı SIC üretimi yapılabilmektedir.

Farklı büyüklükteki şirketler (çok büyükten çok küçüğe kadar) bağımsız tesislerde veya daha büyük bir sanayi kompleksinin parçası olan tesislerde SIC üretimi yapmaktadır.

Patlayıcı ve pigment üretimini kapsayan istisnalar olmakla birlikte, Avrupa'daki üretim genellikle yüksek otomasyona sahip ve bilgisayar kontrollüdür. Şirketlerin niş pazarlar geliştirme eğiliminde olmaları ve kendi rekabet avantajına odaklanmaları nedeniyle, SIC sektörü niteliği itibarıyla oldukça rekabetçi ve gizlidir. Rekabet, fiyatın aksine çoğunlukla kaliteye dayalıdır.

Temel çevre sorunları

Üretilen kimyasalların çok yüksek sayıda olması nedeniyle, herhangi bir madde herhangi bir ortama salınma potansiyeline sahip olabilmektedir. Buna karşın, bir bütün olarak SIC sektöründeki ortak çevre sorunları arasında havaya yayılan partiküller (çoğunlukla toz ve ağır metal); yüksek KOİ, ağır metal ve/veya tuz yüklerini içeren atık sular; enerji ve su tüketimi yer alır. SIC tesislerinde üretilmesi ve elleçlenmesi (aynı zamanda yayılması) muhtemel olan maddelerin devasa çeşitliliğinin kapsamında toksik veya kanserojen özelliklere sahip oldukça zarar bileşikler (ör. siyanürler, kadmiyum, kurşun, krom (VI), arsenik) de yer alabilmektedir. Ayrıca, SIC maddeleri arasında patlayıcılar da bulunmaktadır. Dolayısıyla, sağlık ve güvenlik SIC maddelerinin üretimindeki en önemli sorun olabilmektedir. Bununla birlikte, bu belgedeki örneklendirme amaçlı gruplar ile gösterildiği gibi bu sorunlardan yalnızca bazıları ayrı ayrı SIC tesisleri ile ilgilidir. Nihai ürünlerin kalitesi ve hammaddelerin saflığı SIC sektörünün çevresel etkisini şekillendiren önemli etkenlerdir.

Uygulanan ortak teknikler, tüketim ve emisyon düzeyleri

SIC üretim prosesleri oldukça çeşitli ve bazen çok karmaşık olmakla birlikte (ör. silikonlar), bunlar tipik olarak daha basit faaliyet (veya proses adımları) ve ekipmanların kombinasyonundan oluşmaktadır. Bu faaliyetler arasında hammaddelerin çözülmesi, karıştırma, sentez/tepkime veya kalsinasyon, yıkama, kurutma, frezeleme/öğütme (ıslak veya kuru), eleme, yoğunlaştırma, damıtma, buharlaştırma, filtrasyon, sulu ayrışım, özütme, sıkıştırma, tanelenme ve briketleme de yer alır. Bu proses adımları, bir SIC üretim prosesinin çekirdek faaliyetlerini meydana getiren beş genel proses aşaması halinde gruplandırılabilirler: ham ve yardımcı malzemelerin tedariki, elleçleme ve hazırlık; sentez/tepkime/kalsinasyon; ürün ayrıştırma ve saflaştırma; ürün depolaması ve elleçlemesi; ve emisyonların azaltılması. Bu belgede, bu faaliyetler ile genel proses adımları kısaca açıklanmakta ve bunlarla ilişkili çevre sorunlarının altı çizilmektedir. Bu belgede ayrıca, SIC sektöründe yaygın olarak kullanılan proses ekipmanları ve altyapısının yanı sıra, enerji temin ve yönetim sisteminin özellikleri de kısaca açıklanmaktadır.

Tüketim ve emisyon düzeylerinin her bir SIC üretim prosesine özgü olmaları ve bu belgede yalnızca birkaç örnek SIC prosesinin incelenmiş olması nedeniyle, SIC sektörünün tümünü yansıtan genel tüketim ve emisyon düzeylerinin verilmesi güçtür. Dolayısıyla bu belgede, herhangi bir SIC üretim prosesinin değerlendirmelerinin yapılmasına olanak tanıyan muhtemel emisyon kaynakları ve bileşenlerinin kontrol listesine yer verilmektedir.

MET tespitiinde göz önüne alınması gereken ortak teknikler

SIC sektörünün tamamına ilişkin MET'in saptanmasında göz önüne alınmış olan genel teknikler çoğunlukla bir SIC üretim prosesini anlamak adına genel tekniğe göre sunulurlar. Değerlendirmeyi kolaylaştırmak ve mümkün olan durumda teknikler arasındaki karşılaştırmalara olanak tanımak amacıyla her teknik, aşağıdaki ile aynı ana hata göre sunulmaktadır.

Ortak tekniklerin çoğu diğer kimya sanayii sektörlerinde kullanılmaktadır ve diğer MET-REF belgelerinde (başta CWW MET-REF olmak üzere) genellikle daha ayrıntılı olarak açıklanmaktadır.

Genel Mevcut En İyi Teknikler (BAT)

Bu belgede Mevcut En İyi Teknikler (BAT) iki düzeyde sunulmaktadır: tüm SIC sektörü için geçerli olan genel MET ve seçilen örnek SIC grupları için geçerli olan spesifik BAT. Dolayısıyla, örnek olarak verilen SIC gruplarından bir tanesine ait olan bir inorganik ihtisas kimyasalının üretimine yönelik MET, bu belgede bulunan genel MET öğeleri ile spesifik MET öğelerinin kombinasyonudur. Bu örnek amaçlı SIC gruplarından bir tanesine ait olmayan SIC'nin üretimi bakımından yalnızca genel öğeler geçerlidir.

Bu belgede atıf yapılan BAT'ye ek olarak, bir SIC tesisine yönelik olan MET aynı zamanda Depolama Emisyonlarına (ESB), Kimya Sektöründeki Ortak Atık Su ve Atık Gaz Arıtma/Yönetim Sistemlerine (CWW MET-REF) ilişkin MET-REF'ler gibi diğer EKÖKEKÖK belgelerine ait öğeleri de içerebilmektedir.

CWW MET-REF ile ilgili olarak aşağıdaki hususların not edilmesi önerilir:

- SIC MET-REF kapsamında, inorganik ihtisas kimyasallarının üretimine yönelik CWW MET-REF kapsamında belirtilen tekniklerden bazılarının uygulanması hususu daha ayrıntılı olarak incelenmektedir
- bu belgenin okuyucusunun CWW MET-REF'e başvurma gereksiniminin azaltılması amacıyla, hem SIC sektöründe hem de diğer kimya sektörlerinde kullanılan teknikler bu belgede kısaca tanımlanmaktadır. Daha fazla bilgi için okuyucunun CWW MET-REF'e bakması gerekmektedir.

Genel MET ile ilgili olarak elde edilen başlıca çıkarımlar aşağıda özetlenmektedir.

Ham ve yardımcı malzeme tedariki, depolaması, elleçlemesi ve hazırlığı

Güvenlik veya tehlike hususları bakımından yasaklanmadığı müddetçe, MET kapsamında örnek olarak kullanılmış 'sert' ve 'yumuşak' ambalaj malzemelerinin geri dönüştürülmesi suretiyle ambalaj malzemesi kullanımı miktarının azaltılması amaçlanmaktadır.

Sentez/tepkime/kalsinasyon

BAT, emisyonları ve üretilen artıkların miktarını şu önlemlerden bir tanesini veya kombinasyonunu uygulayarak azaltmaktadır: yüksek saflıktaki hammadde kullanımı; reaktör veriminin artırılması; katalizör sistemlerinin iyileştirilmesi.

Kesikli prosesler bakımından BAT, tepken ve ayıraçların ilave edilmesini sıraya koyarak verimi artırmayı, emisyonları düşürmeyi ve atığı azaltmayı amaçlamaktadır. Kesikli prosesler ile ilgili olarak, MET ayrıca ham ve yardımcı malzemelerin ilave edilmesini sıraya koyarak temizlik işlemlerini en aza düşürmeyi de amaçlamaktadır.

Ürün elleçleme ve depolaması

MET üretilen artıkların miktarını azaltmayı amaçlamaktadır, örneğin iadesi mümkün olan ürün taşıma kaplarının/varillerinin kullanılması yoluyla.

Atık gaz emisyonlarını azaltma

Bu belgede, HCN, NH₃, HCl ve Partikül Maddelerin (PM) azaltılmasına yönelik olan MET çıkarımları ve ilgili emisyon düzeyleri yer almaktadır. Örnek vermek gerekirse, PM bakımından BAT'ın amacı, bu belgede açıklanan tekniklerden yararlanarak çıkış gazlarındaki emisyonların aza düşürülmesi ve 1 – 10 mg/Nm³ aralığındaki emisyon düzeylerinin elde edilmesidir. Diğer hafifletici tekniklerle birlikte kumaş filtrelerin kullanılması sayesinde, aralığın düşük ucunda yer alan değer elde edilebilir. Bununla birlikte, taşıyıcı gazın ve parçacığın özelliklerine bağlı olarak aralık daha yüksek olabilmektedir. Toz dışındaki kirleticilerin azaltılmasının gerektiği veya çıkış gazlarının nemli koşulları ortaya koyduğu durumlarda olduğu gibi, kumaş filtre kullanımı her zaman mümkün olmamaktadır. Geri kazanılan/giderilen PM, mümkün olan hallerde üretime geri döndürülmektedir. Yapılabilir ise, yıkama ortamı da geri dönüştürülmektedir.

Atık su yönetimi ve su emisyonlarının azaltılması

SIC sektöründeki atık su arıtma sürecinde en az üç farklı strateji izlenmektedir:

- SIC tesisinin yer aldığı mahal dahilinde ön arıtma ve SIC tesisinin bulunduğu daha büyük bir sahanın tesislerinde yer alan merkezi AAT’nde nihai arıtma süreci/süreçleri
- SIC tesisinin yer aldığı mahalde bulunan AAT’nde ön arıtma ve/veya nihai arıtma süreci/süreçleri
- SIC tesisinin yer aldığı mahal dahilinde ön arıtma ve belediye AAT’nde nihai arıtma süreci/süreçleri.

Atık suyun gerçek durumuna uygun olarak yerine getirilmeleri halinde bu üç aşamanın tamamı da BAT’dır.

Atık sudaki ağır metallerin azaltılmasına ilişkin olarak genel MET çıkarımı elde edilmemiştir. Bununla birlikte, bu belgede ele alınan beş adet örnek SIC grubunun üç adedine (inorganik ihtisas pigmentleri, silikonlar ve inorganik patlayıcılar) özgü olan atık sudaki ağır metallerin azaltılmasına ilişkin MET çıkarımları yapılmıştır. Bu belgede örneklendirme amacıyla yer verilen grupların kapsamında yer almayan maddelerin üretimindeki atık suda yer alan ağır metallerin azaltılmasına ilişkin bilgi edinmek için CWW MET-REF’e başvurulması önerilir.

Genel bir önlem olarak, MET kapsamında kontamine atık su akışları kendi kirletici yüklerine göre tahsis edilecektir. İlgili inorganik bileşiklerin yer almadığı inorganik atık su, inorganik atık sudan ayrıştırılır ve özel arıtma tesislerine kanallize edilir.

Bu belgede, yağmur suyunun toplanması ve arıtılması ile ilgili MET çıkarımları da sunulmaktadır.

Altyapı

MET’in amacı, şu tekniklerden bir tanesinin veya daha fazlasının uygulanması suretiyle, difüz toz emisyonlarının özellikle de malzemelerin/ürünlerin depolamasından ve elleçlemesinden en aza düşürülmesidir: malzemelerin kapalı sistemlerde saklanması, yağmur ve rüzgara karşı korunaklı kapalı alanların kullanılması, üretim ekipmanlarının tamamen veya kısmen kapatılması, difüz toz emisyonlarının yakalanması ve azaltılması amacıyla ekipmanların üstleri kapalı ve kanal tertibatlı olarak tasarlatılması, düzenli olarak dertoplama işleminin yapılması. MET’in amacı, şu tekniklerden bir tanesinin veya daha fazlasının uygulanması suretiyle, kaçak gaz ve sıvı emisyonlarının azaltılmasıdır: periyodik kaçak tespiti ve onarımı programlarına sahip olunması, ekipmanların atmosfer basıncının bir miktar altında işletilmesi, flanşların kaynaklı bağlantılarla değiştirilmesi, contasız pompaların ve körüklü vanaların kullanılması, yüksek performanslı mühürleme sistemlerinin kullanılması, düzenli olarak dertoplama işleminin yapılması.

Yeni tesislerle ilgili olarak MET, fabrikanın işletilmesi için bilgisayarlı kontrol sisteminden yararlanma amacını taşır. Bununla birlikte, bu husus güvenlik sorunlarının otomatik işlemlere olarak tanımadığı durumlarda (ör. SIC patlayıcılarının üretiminde) için geçerli değildir.

Boru hatlarında, makinelerde ve kaplarda katı tehlikeli bileşiklerin birikebildiği tesisat bakımından MET’in amacı, kapalı bir temizlik ve durulama sistemine sahip olunmasıdır.

Enerji

Güvenlik sorunlarının engel teşkil etmemesi koşuluyla ve yakalama metodolojisi kullanımı örneğinde olduğu gibi, MET’in amacı fabrika projesinin optimizasyonu sayesinde enerji tüketiminin azaltılmasıdır.

Sınır ötesi teknikler

Toprağın ve yeraltı suyunun kontaminasyonu riskini ortaya koyan maddelerin elleçlendiği durumlarda MET’in amacı, tesislerin malzeme kaçıışı en aza düşürülecek şekilde projelendirilmesi, inşası, işletimi ve bakımı yoluyla toprak ve yeraltı suyu kirlenmesini en aza düşürmektir. Bu belgede MET olarak değerlendirilen tekniklerin özel listesi yer almaktadır.

MET, personelin üst düzey eğitime sahip olmasını ve sürekli eğitim almasını amaçlamaktadır. Bu kapsamda ise, kimya mühendisliği ve operasyonlarında sağlam temel eğitim almış olan personele sahip olunması, fabrika personeline kesintisiz olarak iş eğitimi verilmesi, personelin performansının düzenli olarak değerlendirilmesi ve kaydedilmesi ve personelin acil durumlara müdahale, iş sağlığı ve güvenliği ve ürün ve nakliye emniyeti yönetmelikleri hakkında düzenli olarak eğitilmesi yer alır.

MET'in amacı, varsa Sektör Kodu ilkelerinin uygulanmasıdır. Şu sayılanlar bu kapsama girmektedir: SIC üretiminde güvenlik, çevre ve kalite bakımlarından oldukça yüksek standartlara sahip olunması; fabrika personelinin denetimi, belgelendirmesi ve eğitimi gibi faaliyetlerin yürütülmesi.

MET'in amacı, normal işletim için yapılandırılmış güvenlik değerlendirmesinin yerine getirilmesi ve kimyasal prosesteki sapmalara ve fabrika işletimindeki sapmalara bağlı olarak oluşan etkilerin hesaba katılmasıdır. Bir prosesin yeterli biçimde kontrol edilebiliyor olmasını teminen, MET kapsamında şu tekniklerden bir veya daha fazlası uygulanır: organizasyonel önlemler, kontrol mühendisliği teknikleri, tepkime durdurucular, acil durum soğutması, basınca dayanıklı konstrüksiyon, basınç tahliye sistemleri.

MET olarak bir dizi çevre yönetimi tekniği tespit edilmiştir. Çevre Yönetim Sisteminin (ÇYS) kapsam ve niteliği genel olarak tesisin nitelik, ölçek ve karmaşıklığı ile ve ortaya koyabileceği çevresel etkilerin aralığı ile ilişkili olacaktır. MET'in amacı, ilgili koşullar altında aralarında çevre politikası tanımının, prosedürlerin planlama, tespit ve uygulamasının, performans kontrolü ile düzeltici önlem alınmasının, yönetim sistemi ve denetim prosedürünün akredite belgelendirme kuruluşu veya kurum dışı ÇYS doğrulayıcısı tarafından incelenmesi ve doğrulanmasının sağlanmasının da yer aldığı hususiyetleri içeren bir ÇYS'nin uygulanması ve sürdürülmesidir.

İnorganik İhtisas Kimyasallarına örnek gruplar

İnorganik ihtisas kimyasalları

Genel bilgiler ve uygulanan proses ve teknikler

Bu belgede yer alan bilgiler, kimyasal prosesler ile sınai olarak üretilen inorganik ihtisas pigmentlerine yöneliktir (ör. demir oksit pigmentler, kompleks inorganik renkli pigmentler, çinko sülfür, baryum sülfat ve litopon pigmentleri). Titanyum dioksit ve karbon siyah pigmentler başta olmak üzere diğer inorganik (ihtisas dışı) pigmentler, Yüksek Hacimli İnorganik Kimyasallar - Katı ve Diğerleri (LVIC-S) MET-REF kapsamındadır. Avrupa'da inorganik ihtisas kimyasalları, kesintisiz veya kesikli işletim kiplerinden yararlanılarak küçük ve büyük tesislerde üretilmektedir. Üretim çoğunlukla Almanya, İtalya ve İspanya'da gerçekleştirilmektedir. Pigment üretimi, çok az yeni gelişme olmasının beklendiği olgunlaşmış bir sanayi sektörü olarak görülmektedir.

Çok fazla çeşitlilikte inorganik pigment üretilmesine ilişkin olarak pek çok üretim prosesi geliştirilmiş olmakla birlikte, üretim iki ana prosese ayrılabilir: pigment sentezi ve bunun ardından gelen pigment işlemesi. Pigmentlerin sentezi, her biri farklı bir çevresel etkiye yol açan yaş çöktürme prosesinden ya da kuru kalsinasyon prosesinden yararlanılarak yerine getirilmektedir. Yaş kimyasal süreç için çok yüksek miktarda suya gereksinim duyulmakta ve bu işlem çok fazla atık su üretmekte iken, kuru kalsinasyon prosesi için daha az su gerekmesine rağmen, daha fazla enerji talebi ortaya çıkmakta ve daha fazla çıkış gazı emisyonu oluşmaktadır. Pigment işleminin kapsamında yıkama, kurutma, kalsinasyon, karıştırma/öğütme, filtrasyon/eleme ve kurutma işlemleri yer alır. Pigment işleme süreci hava ve suda emisyonlara yol açar. Ağır metalleri içeren parçacıkların havaya bırakılıyor olması durumu özellikle kaygıya yol açmaktadır.

MET tespitinde göz önüne alınması gereken tüketim/emisyon düzeyleri ve teknikleri

Bu belgede tüketim ve emisyon düzeyleri Avrupa'da pigment üretimi yapan bir fabrikalar örneğinden sağlanmaktadır. MET'in belirlenmesi ile ilişkili teknikler arasında kanserojen olmayan hammaddelerin kullanımı, kireçli yıkama ile florür azaltımı, pigmentlerin yıkanması için buharlaştırma/yoğulturma ile elede edilen saf suyun kullanımı, atık sudan kromun giderilmesi, çöktürme çamurunun üretime geri dönüştürülmesi, nitrat yüklü atık suyun biyolojik arıtımı, ağır metallerle yüklü suyun ön ve son arıtması yer alır.

Mevcut En İyi Teknikler

Kullanılan üretim proseslerinin ve hammaddelerin çeşitliliğin bazı durumlarda yalnızca belirli pigmentler için ve/veya belirli prosesler gerçekleştirildiğinde geçerli olan MET çıkarımları ile sonuçlanmıştır. Daha geniş uygulanabilirliğe sahip MET örnekleri aşağıda sunulmaktadır (PM, azit gazları ve atık su bağlamında).

MET'in amacı, tozun çalışma ortamında yakalanması ve azaltılacak şekilde kanalize edilmesidir. Azaltılan toz daha sonra geri dönüştürülerek üretime kazandırılır. MET aynı zamanda çalışma sahalarında düzenli dertoplama faaliyeti yürütülmesini de amaçlar.

Örnek olarak emici enjeksiyonu tekniklerinden yararlanılması suretiyle MET'in asit gazı ve florürlerin emisyonunu en aza indirmesi amaçlanır.

MET; siklon, kumaş filtre, yağ gaz yıkama kulesi, ESP gibi tekniklerden yararlanarak, tesisteki faaliyetlerden kaynaklanan toplam toz emisyonunun aza düşürülmesini ve 1 – 10 mg/Nm³ aralığındaki emisyon düzeylerinin elde edilmesini amaçlar. Diğer hafifletici tekniklerle birlikte kumaş filtrelerin kullanılması sayesinde, aralığın düşük ucunda yer alan değer elde edilebilir. Diğer kirleticilerin azaltılmasının gerektiği veya çıkış gazlarının nemli koşulları ortaya koyduğu durumlarda olduğu gibi, kumaş filtre kullanımı her zaman mümkün olmamaktadır.

Atık su ile ilgili olarak MET, Cr(VI) ile kontamine olmuş atık suyun (ön) arıtmasını sağlamayı ve örneğin sülfat veya demir (II) sülfat kullanarak akış tamponlaması ve Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesi yoluyla <0,1 mg/l düzeyindeki Cr(VI) yoğunluğu elde etmeyi amaçlar. MET ayrıca, bu belgede açıklanan tekniklerin kombinasyonu ile alıcı suya deşarj edilmesi öncesinde ağır metal yüklü olan atık suyun ön arıtmadan geçirilmesini de amaçlar. Atık su arıtması ile geri kazanılan filtrasyon kalıntıları geri dönüştürülerek üretim sürecine katılabilir.

Fosfor bileşikleri

Genel bilgiler ve uygulanan proses ve teknikler

Bu belgede ele alınan fosfor bileşikleri, fosfor triklorür (PCl₃), fosforil klorür (POCl₃) ve fosfor pentaklorürdür (PCl₅). Bu maddelerin üçü de oldukça toksiktir. Bunlar Avrupa'da alt şirket tarafından yedi adet üretim yerinde imal edilirler. Fosfor bileşiklerinin başlıca pazarları tarım ve alev geciktirici üretimi sektörleridir. Üretim süreci, kesintisiz işletimin gerçekleştirildiği çok amaçlı fabrikalarda yürütülür.

Diğer iki bileşiğin üretiminde kullanılan başlangıç maddesinin PCl₃ olması nedeniyle, PCl₃, POCl₃ ve PCl₅ üretimi birbiriyle yakın ilişki içindedir. PCl₃ Avrupa'da gaz-sıvı ya da gaz hali tepkime prosesinden yararlanılarak gerçekleştirilir. PCl₃ üretiminde kullanılan hammaddeler elementsel fosfor ve klordur.

MET tespitinde göz önüne alınması gereken tüketim/emisyon düzeyleri ve teknikleri

Fosfor bileşiklerinin üretiminde kaygıya yol açan başlıca çevre sorunları havaya salınan HCl ile fosfor oksit ve ayrıca suya salınan klorürler ve fosfordur. MET'in tespitinde göz önünde tutulması gereken teknikler arasında elementsel fosforun eritilmesi ve sıvı halde tutulması amacıyla sıcak yoğunlaşma suyunun kullanılması, elementsel fosforun örtülmesi için farklı sistemlerin kullanılması, düşük organik ve inorganik safsızlıkları olan elementsel fosforun kullanılması, atık gazlardaki fosfor bileşiklerinin azaltılması için yıkama sistemlerinin kullanılması ve depolama önlemleridir.

Mevcut En İyi Teknikler

Fosfor bileşikleri ile ilgili MET, esas olarak atığın en aza düşürülmesi, enerji tasarrufu, kazaların önlenmesi, üretim verimi ve ayrıca çevreye klor ve fosfor emisyonlarının yayılması ile alakalıdır. Bunlara ilişkin örnekler aşağıda verilmektedir.

MET'in amacı, katı beyaz/sarı elementsel fosfor hammaddenin prosesin diğer bölümlerinden gelen sıcak yoğunlaşma suyunu kullanarak eritilmesi için gereken enerji tüketiminin azaltılmasıdır.

MET ile, elementsel fosfor hammaddenin tepkime adımına değin inert ortam ile örtülmesi yoluyla yangın riskinin en aza düşürülmesi amaçlanır.

MET'in amacı, fosfor bileşiklerinin üretiminden dolayı havaya yayılan HCl emisyonlarının azaltılması ve alkalimli yıkama sayesinde 3 – 15 mg/Nm³ emisyon düzeyinin elde edilmesidir. Emisyonların tüm üretim koşullarında azaltılması amacıyla, gaz yıkama kulesi sisteminden geçen debiler ve yıkama ortamındaki alkali yoğunluğu yeterli yükseklikte olmalıdır.

MET'in amacı, alıcı su ortamına yönelik fosfor ve klor emisyonlarının, atık suyu biyolojik arıtma donanımına sahip AAT'nde arıtılarak en aza düşürmek ve alıcı su ortamına giden fosfor emisyonu düzeylerinin ham elementsel fosforun 0,5 – 2 kg/t düzeyinde salınmasını ve alıcı su ortamına giden klor emisyonu düzeylerinin ham elementsel fosforun 5 – 10 kg/t düzeyinde salınmasını sağlamaktır.

Atık ile ilgili olarak, MET kapsamında PCl₃ üretiminden kaynaklanan su distilasyonu atık düzeylerinin ham elementsel fosforun 4 – 8 kg/t düzeyinde gerçekleştirilmesi ve distilasyon artıklarının yakılması amaçlanmaktadır.

Silikonlar

Genel bilgiler ve uygulanan proses ve teknikler

Silikonlar oldukça özel bir polimer türüdür. Bunlar, yapılarının omurgasında karbon bulunmuyor olması nedeniyle polimerlerden farklı olmakla birlikte, değişken silikon ve oksijen atomlarının zinciridirler. Piyasada binlerce farklı silikon ürünü mevcuttur ve bir üretim mahallinde çoğunlukla binden fazla farklı silikon ürünü imal edilir. Bu belgede bunların en önemlileri olan polidimetilsiloksan (PDMS) ele alınmaktadır. Silikon uygulamalarının arasında elektrik izolatörleri, kayganlaştırıcılar, elastomerler, kaplamalar, vernik, boya ve kozmetik ürünü katkı maddeleri yer almaktadır. Avrupa'da tamamı da kesintisiz işletim biçimini uygulayan dört şirket tarafından silikon üretimi yapılmaktadır.

PDMS üretimi şu dört proses adımı ile gerçekleştirilmektedir: metil klorür sentezi, elementsel silikonun öğütülmesi, doğrudan sentez (Müller-Rochow sentezi), distilasyon ve sulu ayrışım/yoğunlaşma. Temel hammaddeler; elementsel silikon, HCl ve metanoldür.

MET tespitiinde göz önüne alınması gereken tüketim/emisyon düzeyleri ve teknikleri

Başlıca çevresel sorunlar ise havaya salınan toz, klorürler ve NO_x emisyonlarının yanı sıra, alıcı su ortamına salınan bakır ve çinko emisyonudur. MET'in belirlenmesinde göz önünde tutulacak olan teknikler arasında elementsel silikonun depolamasına dönük önlemler, enerji tüketimi optimizasyonuna dönük yakalama metodolojisi, elementsel silikonun depolanması, elleçlenmesi ve öğütülmesi ile ilgili kuru tozsuzlaştırma, metil klorürün geri kazanımına yönelik farklı yöntemler, hafif hidrokarbonları ve klorlu bileşiklerini içeren çıkış gazlarının ısıt arıtımı, atık su arıtımı, su ve HCl'nin yeniden kullanımı/geri kazanımı ve kazaların önlenmesi yer alır.

Mevcut En İyi Teknikler

Silikonların üretimine yönelik MET esas olarak kimyasal tepkime veriminin maksimizasyonu, kullanılan malzemelerin minimizasyonu, kazaların engellenmesi, atığın en aza düşürülmesi, enerjinin verimli kullanılması ve hava ile suya yönelik emisyonların azaltılması ile ilgilidir. Bazı örnekler aşağıda sunulmaktadır:

Yönetici Özeti

MET'in amacı, bu belgede yer verilen önlemlerin uygulanması yoluyla elementsel silikonun depolanması ile elleçlenmesinden kaynaklanan difüz toz emisyonları en aza düşürmektir. MET'in amacı, kumaş filtrelerin kullanılması ve ayrıştırılan tozun üretime geri döndürülmesi yoluyla elementsel silikonun öğütülmesinden, depolanmasından ve elleçlenmesinden kaynaklanan kanallı edilmiş toz emisyonlarının azaltılması ve 5 – 20 mg/Nm³ (yıllık ortalama) emisyon düzeylerinin elde edilmesidir.

Doğrudan sentezde maksimum kimyasal tepkime veriminin elde edilmesi için MET kapsamında <1 mm partikül büyüklüğüne sahip elementsel silikon hammadde kullanımı amaçlanmaktadır.

Kazaların önlenmesi bakımından ise, MET kapsamında, ekipman atmosferinde bulunan oksijen ve/veya elementsel silikon toz muhtevasının LEL'nin gerisindeki emniyetli düzeyde tutulması suretiyle, elementsel silikon öğütme işleminin parçası olan tutuşma kaynaklarının minimize edilmesi ve elementsel silikonun öğütülmesi ve aktarılması ile ilgili patlama kaynaklarının minimize edilmesi amaçlanmaktadır.

MET ile, doğrudan sentezde üretilen enerjinin geri dönüşümü sayesinde enerji tüketiminin düşürülmesi hedeflenmektedir.

Atık su arıtması yönünden, MET'in amacı, PDMS üretiminden kaynaklanan sudaki atıkların, alkanlin koşullarda çökeltme/topaklaştırma ve ardından sedimantasyon yoluyla ön arıtmadan geçirilmesi ve suya salınan bakır ve çinko emisyonlarının en aza düşürülmesidir. MET'in amacı, biyolojik arıtma adımının uygulanması yoluyla ön arıtmadan kaynaklanan su atıklarının BOİ/KOİ muhtevasının azaltılmasıdır.

SIC Patlayıcıları

Genel bilgiler ve uygulanan proses ve teknikler

Bu belgede yer alan inorganik patlayıcılar kurşun azit, kurşun trinitrorezorsinat ve kurşun pikrattır ve bu maddeler Avrupa'da endüstriyel ve ekonomik öneme sahiptir. Bu maddeler, başlıca amacı 'ikincil patlayıcıyı' (ör. dinamitlerde) başlatmak olan 'birincil patlayıcılar' olarak sınıflandırılmaktadır. Diğer kullanımları arasında ise, hava yastığı şişiricileri ve emniyet kemeri ön gerdiricileri ile ilgili uygulamalar yer alır. İnorganik patlayıcılar kesikli olarak üretilirler.

Kurşun azit ve kurşun nitrat üretiminde kullanılan hammaddeler kurşun nitrat ve sodyum azit iken, kurşun trinitrorezorsinat ve kurşun nitrat üretiminde trinitrorezorsin ve kurşun pikrat üretiminde sodyum pikrattır. SIC Patlayıcıları çökeltme tepkimesi ile üretilirler. Elde edilen ürün daha sonra saflaştırılır ve kurutulur.

MET tespitinde göz önüne alınması gereken tüketim/emisyon düzeyleri ve teknikleri

İnorganik patlayıcıların üretimi ile ilişkili olan temel çevresel sorunlar suya karışan kurşun, nitrat, sülfat, KOİ ve askıdaki katı emisyonlarıdır. MET'in belirlenmesine yönelik olarak göz önünde tutulacak olan teknikler arasında, kurşunun sülfürik asit veya sodyum karbonat ile çökeltme yöntemi uygulanarak atık sudan giderilmesi, kurşun içeren patlayıcı materyal izlerinin nötralizasyon istasyonunda atık sudan giderilmesi ve zemin koruma tedbirleri yer almaktadır.

Mevcut En İyi Teknikler

Bu belgede; kazaların önlenmesini, atığın en aza düşürülmesini ve suya karışan kurşun emisyonlarının azaltılmasını içeren alanlardaki MET açıklanmaktadır. Bazı MET örnekleri aşağıda sunulmaktadır.

Patlama yaşanması halinde 'domino etkisinin' engellenmesi amacıyla MET, üretim mahallindeki üretim ve depolama binalarının ayrılmasını amaçlamaktadır. MET ayrıca, SIC patlayıcıların elektrik korumasıyla ve güvenlik sistemleriyle donatılmış binalarda depolanması yoluyla elektrik kaynaklı patlama riskini azaltmayı amaçlamaktadır.

Atık suya yönelik MET ise, aktif karbon kullanımı yoluyla kullanılmış proses sularının toplanmasını ve arıtılmasını, atık sudaki patlayıcı safsızlıkları izlerinin giderilmesini ve atık sudaki organik safsızlıkların azaltılmasını içermektedir. MET ile ayrıca, üretim ölçeğinin ve/veya enerji maliyeti/su maliyeti arasındaki oranın elvermesi durumunda atık suyun üretim prosesine geri kazandırılması da amaçlanmaktadır. Son aşamada ise MET, atık suyu arıtılması için merkezi AAT'ne göndermeyi amaçlamaktadır. Eğer merkezi AAT'nde nitrat giderme arıtması (ve gerekiyorsa nitrifikasyon) yoksa, MET ile, atık suyun daha sonra nitrat giderme (ve gerekiyorsa nitrifikasyon) işleminin de yapıldığı biyolojik AAT'nde (yerinde veya tesis dışında, ör. belediyeye ait AAT) arıtılması amaçlanmaktadır.

Siyanürler

Genel bilgiler ve uygulanan proses ve teknikler

Bu belgede suda çözünebilen sodyum siyanür (NaCN) ve potasyum siyanür (KCN) ele alınmaktadır. Üretim hacimlerinin düşük olması nedeniyle diğer inorganik siyanür tuzları ele alınmamaktadır. Siyanürler Avrupa'da çoğunlukla kimyasal sentez sanayiinde ve ayrıca elektrokaplama ve metal sertleştirme işlemlerinde kullanılmaktadır. NaCN ve KCN, Avrupa'da sürekli işletimin yapıldığı orta büyüklükteki bir düzineden daha az tesiste üretilmektedir.

Bu belgede, suda çözme prosesi ile NaCN ve KCN üretimi ele alınmakta olup, bu kapsamda siyanür çözeltilisinin üretimine yönelik iki başlıca adım (ör. nötralizasyon ve ardından filtrasyon) ve bunları izleyen katı haldeki siyanür üretimi adımları (kurutma, sıkıştırma, taneleme, ince tozdan ayırma, eleme ve briketlemeden oluşan) yer almaktadır. Hammaddeler HCN ve NaOH veya KOH'dir.

MET tespitinde göz önüne alınması gereken tüketim/emisyon düzeyleri ve teknikleri

Siyanürlerin üretiminden elde edilen emisyonlar esas olarak havaya karışan HCN ve NH₃ emisyonlarından ve alıcı suya karışan siyanürlerden oluşmaktadır. MET'in belirlenmesinde değerlendirilecek olan teknikler arasında atık gazlardan ve atık sulardan kaynaklanan siyanürlerin hidrojen peroksit kullanılarak imha edilmesi, VOC'leri içeren çıkış gazlarının ısıtma işlemi, siyanürle kontamine olmuş ekipmanlar için yerinde temizleme sistemi, katı siyanürlerin taşınması için iade edilebilir ambalaj kullanımı, tesis işletimi için bilgisayarlı kontrol sisteminin kullanılması, Uluslararası Siyanür Yönetim Kodunun uygulanması, siyanürlere ilişkin depolama önlemleri, düşük ağır metal içeren hammaddelerin kullanılması ve personelin üst düzey eğitimi ve sürekli eğitimden geçirilmesi yer alır.

Mevcut En İyi Teknikler

Bu belgede; atım üretimine, hammaddelerin minimizasyonuna ve ayrıca NO_x, HCN, NH₃ ve VOC'lerin hafifletilmesine ilişkin olarak MET sunulmaktadır. Bu belgede ayrıca bu kirleticiler bakımından MET ile ilgili emisyon düzeyleri de sunulmaktadır.

Suya salınan siyanür emisyonları bakımından bu belgede, MET'in siyanürleri oksitleyen tekniklerden yararlanılarak bu emisyonların en aza düşürülmesini amaçladığı sonucuna varılmaktadır. Siyanürlü atık su akışında organik madde bulunmayan ve oksidasyon tepkimesinin ardından atık suda serbest hipokloritin kalmadığı durumlarda, hipoklorit kullanımı da MET olarak görülmektedir. Bu belgede ilgili MET emisyon düzeylerine de yer verilmektedir.

Toprak kirliliğinin önlenmesine yönelik çeşitli MET'ler de mevcuttur. Diğer MET çıkarımları su ve enerji tüketimi, ürün depolaması ve ambalajlaması, tesis işletimi ve personelin eğitilmesi ile ilişkilidir.

Yeni ortaya çıkan teknikler

Çalışma sırasında yeni ortaya çıkan bazı teknikler belirlenmiştir. Bunlar: çürük gazların ve atık suyun kimyasal olarak değiştirilmiş inorganik iyon değiştiriciler ve aktif karbon ile dekontaminasyonu, endüstriyel atığın yakıt olarak kullanımı, uçucu krom bileşiklerinin azaltılması için hava filtrasyonu, atık sudaki siyanürlerin elektrokimyasal olarak giderilmesi için gelişmiş seramik elektrotların geliştirilmesi ve kullanılmasıdır.

Sonuç tespitleri

SIC üretimine yönelik olarak MET hakkındaki bilgi alışverişi Ekim 2003 ve Kasım 2005 arasındaki yaklaşık iki yıllık sürede gerçekleştirilmiştir. Aynı ayrı SIC tesislerinden fiili tüketim ve emisyon verilerinin elde edilmesine ket vuran gizlilik kaygıları nedeniyle bilgi alışverişinde zorluk yaşanmıştır. Ancak bu durum, tüm SIC sektörü için geçerli olan genel MET çıkarımlarının ve ayrıca bu belgede ele alınan özel SIC gruplarına ilişkin MET çıkarımlarının yapılmasına engel teşkil etmemiştir. MET konusunda uzlaşa sağlanmış ve herhangi bir görüş ayrılığı kayda geçirilmemiştir.

Kendi RTD programları aracılığıyla EC, temiz teknolojilerin, yeni gelişen atık su arıtma ve geri dönüşümü teknolojilerinin ve yönetim stratejilerinin ele alındığı bir dizi projeyi başlatmakta ve desteklemektedir. Potansiyel olarak bu projeler, ilerideki MET-REF incelemelerine yararlı katkı sunabilirler. Dolayısıyla, okuyuculardan bu belgenin kapsamı ile ilgisi bulunan tüm araştırma sonuçlarını Avrupa EKÖK Bürosuna bildirmeleri rica edilmektedir (bu belgenin önsözünü de okuyunuz).

ÖNSÖZ

1. Bu belgenin statüsü

Bu belgede «Yönergeye» yapılan atıflar, aksi belirtilmedikçe, entegre kirlilik önleme ve kontrolü hakkındaki 96/61/EC Konsey Yönergesi anlamına gelmektedir. Bahse konu Yönerge ile aynı şekilde, bu belge de işyerinde sağlık ve güvenlik hakkındaki Topluluk hükümlerine hâlel gelmeksizin uygulanmaktadır.

Bu belge, AB Üye Devletleri ve ilgili sektörler arasında, mevcut en iyi teknik (MET) hakkında ve bu tekniğin izlenmesi ve kaydedilen gelişmeler ile ilgili olarak yapılan bir dizi bilgi alışverişinin parçasıdır. Avrupa Komisyonu tarafından Yönergenin 16(2) Maddesi uyarınca yayınlanmıştır ve dolayısıyla «mevcut en iyi teknikler» tespit ediliyorken Yönergeye ait Ek IV’ye uygun olarak göz önüne alınmalıdır.

2. EKÖK Yönergesine ait ilgili yasal yükümlülükler ve MET tanımı

Okuyucuların bu belgenin düzenlendiği yasal bağlamı anlamalarına yardımcı olunması amacıyla, EKÖK Yönergesinin aralarında «mevcut en iyi teknikler» teriminin tanımının da yer aldığı en fazla ilgili olan hükümlerinden bazıları bu önsözde tanımlanmaktadır. Bu tanım tabii olarak eksiktir ve yalnızca bilgilendirme amacıyla verilmektedir. Yasal olarak değeri yoktur ve Yönergede yer alan hükümleri hiçbir şekilde tadil etmez veya onlara hâlel getirmez.

Yönergenin amacı, Yönergeye ait Ek I’de sıralanan faaliyetlerden kaynaklanan kirliliğin entegre biçimde önlenmesinin ve kontrolünün başarılması ve bu sayede bir bütün olarak çevrenin üst düzeyde korunmasının sağlanmasıdır. Yönergenin yasal dayanağı çevre koruması ile ilişkilidir. Uygulanması sırasında, Topluluk sanayiinin rekabetçiliği gibi diğer Topluluk hedefleri de hesaba katılmalı ve bu yolla sürdürülebilir kalkınmaya katkıda bulunulmalıdır.

Daha spesifik olarak, hem işletmecilerin hem de düzenleyicilerin tesislerle ilgili kirlileme ve tüketme potansiyelini entegre biçimde ve genel açıdan incelemelerini gerektiren belirli sanayi tesisleri için bir izin sistemini ortaya koymaktadır. Bahse konu entegre yaklaşımın genel amacı, çevre için bir bütün olarak üst düzey korumanın sağlanması amacıyla endüstriyel proseslerin yönetim ve kontrolünün iyileştirilmesi olmak zorundadır. İşletmecilerin, kendilerine çevre performanslarını iyileştirme olanağını sunan Mevcut En İyi Tekniklerin uygulanması başta olmak üzere, kirliliğe karşı uygun olan tüm önleyici tedbirleri almaları gerektiği yönünde Madde 3 kapsamında sunulan genel ilke bu yaklaşım ile aynı eksendedir.

”Mevcut en iyi teknikler” terimi Yönergenin 2(11) Maddesinde «emisyonların çevre üzerindeki etkilerinin önlenmesi, bunun mümkün olmadığı durumlarda genel olarak azaltılması amacıyla belirlenmiş emisyon sınır değerlerine prensipte dayanak oluşturulması için belirli tekniklerin pratikteki uygunluğunu ortaya koyan geliştirme faaliyetlerinin ve bunların işletim yöntemlerinin en etkili ve ileri düzey aşaması.» olarak tanımlanmaktadır. Madde 2(11)’de bu tanım biraz daha netleştirilmektedir:

“teknikler” ifadesi, hem kullanılan teknolojiyi hem de tesisin projelendirilme, inşa, bakım, işletim ve devreden çıkarılma şeklini içerir,

”mevcut” teknikler ifadesi, bu tekniklerin işletmecinin erişimine makul olarak açık oldukları sürece ilgili Üye Devlette kullanılıyor veya üretiliyor olmalarına bakılmaksızın, maliyet ve avantajlar göz önünde tutularak ekonomik ve teknik bakımdan uygulanabilir koşullar altında ilgili sanayi sektöründe uygulanma olanağını tanıyan ölçekte geliştirilmiş olanlardır,

“en iyi” ifadesi, bir bütün olarak yüksek çevrenin korunması genel düzeyinin başarılmasında en verimli olanı ifade eder.

Ayrıca, Yönergeye ait Ek IV’te “mevcut en iyi teknikleri belirliyoruz ... bir önlemin olası maliyet ve faydaları ile tedbir ve önleme ilkeleri aklıda tutularak genel anlamda veya spesifik durumlarda aklıda tutulması gereken hususların” listesi verilmektedir. Bu hususların arasında, Komisyon tarafından Madde 16(2) uyarınca yayınlanan bilgiler de yer almaktadır.

İzinlerin verilmesinden sorumlu olan yetkili makamların, izin koşullarını saptıyorken Madde 3’te belirtilen genel ilkeleri göz önünde bulundurmaları gerekmektedir. Bu koşulların kapsamında emisyon sınır değerleri yer almalı ve uygun olan durumlarda eşdeğer parametreler veya teknik önlemler ile tamamlanmalı veya değiştirilmelidir. Yönergenin 9(4) Maddesi uyarınca, bu emisyon sınır değerleri, eşdeğer parametreler ve teknik önlemler, çevresel kalite standartları ile olan uygunluğa hanel gelmeksizin ve herhangi bir tekniğin veya spesifik teknolojinin kullanılmasının öngörülmesinin yerine, ilgili tesisin teknik özellikleri, coğrafi konumu ve yerel çevresel şartları hesaba katılarak mevcut en iyi tekniklere dayandırılmalıdır. Her halükarda, izin koşulları uzun mesafeli veya sınırötesi kirliliğin en aza düşürülmesi hakkındaki hükümleri içermeli ve bir bütün olarak çevre için üst düzey korumayı sağlamalıdır.

Yönergenin 11inci Maddesi uyarınca Üye Devletler, yetkili makamların Mevcut En İyi Teknikleri izlemelerini veya Mevcut En İyi Teknikler hakkında bilgilendirilmelerini sağlamakla yükümlüdür.

3. Bu Belgenin Amacı

Yönergenin 16(2) Maddesine göre Komisyonun «Üye Devletleri ve ilgili sektörler arasında, mevcut en iyi teknikler hakkında ve bu tekniklerin izlenmesi ve kaydedilen gelişmeler ile ilgili olarak yapılan bilgi alışverişini» organize etmesi ve alışverişin sonuçlarını yayınlaması gerekmektedir.

Bilgi alışverişinin amacı Yönergenin 25inci mukaddimesinde açıklanmakta ve “mevcut en iyi teknikler hakkında Topluluk düzeyinde gerçekleşen gelişmeler ve bilgi alışverişini Topluluktaki teknolojik dengesizliklerin onarılmasına yardımcı olacak, Toplulukta kullanılan sınır değerlerin ve tekniklerin tüm dünyada yayılmasını teşvik edecek ve Üye Devletlerin bu Yönergenin etkin biçimde uygulanmasına yardımcı olacaktır.” ifadesine yer verilmektedir.

Madde 16(2) kapsamındaki çalışmaya yardımcı olmak amacıyla Komisyon (Çevre DG), bir bilgi alışverişini forumu (IEF) tesis etmiştir ve IEF bünyesinde bir dizi teknik çalışma grubu kurulmuştur. Hem IEF hem de teknik çalışma gruplarında, Madde 16(2)’de öngörüldüğü gibi Üye Devlet ve sektör temsilcileri yer almaktadır.

Bu belgeler serisinin amacı Madde 16(2)’de öngörüldüğü gibi gerçekleştirilen bilgi alışverişini tam olarak yansıtmak ve izin koşulları belirleniyorken göz önünde tutması için izin veren makama referans bilgileri sağlamaktır. Mevcut en iyi teknikler hakkındaki ilgili bilgilerin sağlandığı bu belgeler, çevresel performansın harekete geçirilmesine ilişkin değerli araçlar olarak işlev görmelidir.

4. Bilgi Kaynakları

Bu belge, bir dizi farklı kaynaktan toplanan bilgilerin özetini sunmakta olup, bu kapsamda özellikle Komisyona çalışmasında yardımcı olması için kurulmuş ve Komisyon servislerince onaylanmış bulunan grupların uzmanlığı yer alır. Yapılan tüm katkılar minnettarlıkla karşılanmaktadır.

5. Bu belge nasıl anlaşılmalı ve kullanılmalıdır

Bu belgede sunulan bilgilerin spesifik durumlarda MET’nin tespit edilmesinde girdi olarak kullanılması amaçlanmaktadır. MET’i tespit ediyor ve MET’e dayalı izin koşullarını belirliyoruz, çevre için bir bütün olarak üst düzey koruma sağlanması yönündeki genel amaç mutlaka göz önünde tutulmalıdır.

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

Bölüm 1’de İnorganik İhtisas Kimyasalları (SIC) sanayi koluna ilişkin genel bilgiler verilmektedir.

Bölüm 2’de sektörde yaygın olarak kullanılan proses ve teknikler açıklanmaktadır.

Bölüm 3’te mevcut SIC tesislerindeki durumu yazım anı itibariyle yansıtan halihazırdaki yaygın tüketim ve emisyon düzeylerine ilişkin bilgi verilmektedir.

Bölüm 4’te yaygın emisyon azaltması ve MET’in ve MET’e dayalı izin koşullarının tespiti ile en fazla ilgisi bulunuyor olarak görülen diğer yaygın teknikler genel olarak açıklanmaktadır. Her bir teknik ile ilgili olarak bu bilgiler, teknikten yararlanılarak gerçekleştirilebileceği düşünülen tüketim ve emisyon düzeylerini, teknik ile ilişkisi bulunan maliyetler ve çapraz-medya sorunlarına ilişkin bazı fikirleri ve tekniğin örnek olarak yeni, mevcut, büyük veya küçük tesisler gibi EKÖK izinlerine gereksinim duyulan çeşitli tesislere ne ölçüde uygulanabileceğini içermektedir. Genel anlamda güncelliğini yitirmiş olarak görülen teknikler dahil edilmemiştir.

Bölüm 5’te bir bütün olarak SIC sektörü bakımından genel MET olarak görülen teknikler ve mümkün olması halinde ilişkili tüketim ve emisyon düzeyleri sunulmaktadır.

Bölüm 6’da MET’in SIC sektöründeki uygulamasını açıklığa kavuşturmak amacıyla seçilmiş olan örnek SIC grupları ayrıntılı olarak değerlendirilmektedir.

Bölüm 5’te ve Bölüm 6’nın MET ile ilgili kısımlarında MET ile genel anlamda uyumlu olduğu düşünülen teknikler ile tüketim ve emisyon düzeyleri sunulmaktadır. Dolayısıyla, buradaki amaç, MET’e dayalı izin koşullarının tespitine yardımcı olunması veya Madde 9(8) kapsamında genel bağlayıcı kuralların belirlenmesi için uygun referans noktası olarak görülebilen tüketim ve emisyon düzeylerine ilişkin genel açıklamaların yapılmasıdır. Bununla birlikte, bu belgede emisyon sınır değerlerinin önerilmiyor olduğu hususu vurgulanmalıdır. Uygun izin koşullarının belirlenmesi kapsamında, ilgili tesisin teknik özellikleri, coğrafi konumu ve yerel çevresel şartlar gibi yerel ve sahaya özgü etkenlerin göz önünde tutulması gerekecektir. Mevcut tesisler ile ilgili olarak ise, bunların iyileştirilmesinin ekonomik ve teknik bakımdan yapılabilirliği de göz önünde tutulmalıdır. Çevrenin bütün olarak üst düzeyde korunmasının sağlanmasına dönük tek amaç dahi çoğunlukla farklı çevresel etki türleri arasında dengeleme yargılarının kurulmasını gerektirecektir ve bu yargılar çoğunlukla yerel düzeydeki değerlendirmelerden etkilenecektir.

Bu sorunlardan bazılarının ele alınması girişiminde bulunulmuş olsa dahi, bu sorunların bu belgede eksiksiz olarak değerlendirilmeleri mümkün değildir. Dolayısıyla, Bölüm 5’te ve Bölüm 6’nın MET ile ilgili kısımlarında sunulan tekniklerin ve düzeylerin tüm tesisler için uygun olması her koşulda beklenemez. Diğer taraftan, uzun mesafeli veya sınır ötesi kirliliğin en aza düşürülmesi de dahil olmak üzere, üst düzey çevre korumasını sağlama yükümlülüğü, izin koşullarının salt yerel hususlara dayalı olarak tespit edilemeyecek olduğunu ortaya koymaktadır. Dolayısıyla, bu belgede yer alan bilgilerin izin veren makamlarca eksiksiz biçimde göz önünde tutulması en yüksek öneme sahiptir.

Mevcut En İyi Teknikler zamanla değiştiği için, bu belge gerektiği gibi gözden geçirilecek ve güncellenecektir. Tüm yorum ve öneriler Avrupa EKÖK Bürosuna aşağıdaki adresten Institute for Prospective Technological Studies aracılığıyla iletilmelidir:

Edificio Expo, c/Inca Garcilaso, s/n, E-41092 Sevilla,
İspanya Telefon: +34 95 4488 284
Faks: +34 95 4488 426
Eposta: JRC-IPTS-EKÖKB@ec.europa.int
Web sitesi: <http://eEKÖKb.jrc.es>

İnorganik İhtisas Kimyasallarının Üretimine yönelik Mevcut En İyi Teknikler Referans Belgesi

YÖNETİCİ ÖZETİ	I
ÖNSÖZ	XI
KAPSAM	XXV
1 GENEL BİLGİLER	1
1.1 Avrupa’da kimya sanayii	1
1.2 Avrupa’da SIC sektörü	1
1.2.1 Üretim ve pazar özellikleri	2
1.2.2 Şirketlerin profilleri.....	2
1.2.3 Sektörün genel görünümü	3
1.2.4 Rekabet	3
1.3 SIC sektörünün temel çevre sorunları	4
2 YAYGIN OLARAK UYGULANAN UYGULANAN PROSES VE TEKNİKLER	5
2.1 SIC üretim prosesinin genel nitelikleri.....	5
2.2 Ortak proses adımları	6
2.2.1 Hammaddelerin çözünmesi	7
2.2.2 Karıştırma	8
2.2.3 Sentez/tepkime	9
2.2.4 Kalsinasyon	9
2.2.5 Yıkama	10
2.2.6 Kurutma	10
2.2.7 Boyut küçültme ve ayrıştırma işlemleri	11
2.2.7.1 Kuru öğütme/çekme	11
2.2.7.2 Yaş öğütme.....	12
2.2.7.3 Eleme	12
2.2.8 Yoğuşturma	13
2.2.9 Distilasyon	13
2.2.10 Buharlaştırma	15
2.2.11 Katı-sıvı ve katı-gaz ayrıştırmaları.....	16
2.2.12 Sulu ayrışım	17
2.2.13 Özütleme	17
2.3 Ham ve yardımcı malzemelerin ve mamul ürünlerin depolanması ve elleçlenmesi.....	18
2.4 Emisyonların önlenmesi ve azaltılması için prosese entegre önlemler	18
2.5 Emisyon azaltma sistemleri	19
2.5.1 Genel bakış.....	19
2.5.2 Atık gaz arıtma teknikleri.....	20
2.5.3 Atık su arıtma teknikleri.....	22
2.6 Proses ekipman ve altyapısı	23
2.6.1 Reaktörler.....	23
2.6.2 Pompalar, kompresörler ve fanlar	25
2.6.3 Borular	25
2.6.4 Vanalar	26
2.6.5 Şebeke sıvıları	26
2.6.6 Soğutma ve dondurma sistemler	27
2.6.7 Temizleme sistemleri	28
2.6.8 Vakum sistemleri	29
2.6.9 Depolama sistemleri	29
2.6.10 Aktarma ve elleçleme sistemleri	30
2.6.11 İzleme uygulamaları	30
2.7 Güç temini	31
2.8 Yönetim sistemleri	31
3 YAYGIN TÜKETİM VE EMİSYON DÜZEYLERİ	33
3.1 Hava emisyonları	33
3.1.1 Havaya yayılan difüz emisyonlar	36
3.1.2 Havaya yayılan noktasal kaynak emisyonları	36
3.2 Su emisyonları.....	36
3.3 Atıklar	38
3.4 Koku ve toz emisyonları	41

3.5	Enerji tüketimi	41
3.6	Su tüketimi.....	41
3.7	Tüketim ve emisyon düzeylerini etkileyen etkenler	41
3.7.1	Tesis sınırının tanımı ve entegrasyon derecesi	41
3.7.2	Tüketim ve emisyon düzeylerinin belirlenmesi	42
3.7.3	Atığın tanımı.....	42
4	MET TESPİTİNDE GÖZ ÖNÜNE ALINMASI GEREKEN ORTAK TEKNİKLER.....	43
4.1	Bu bölümün yapısı.....	44
4.2	Ham ve yardımcı malzeme ve mamul ürün tedariki, depolaması, elleçlemesi ve hazırlığı	44
4.2.1	Kapların/varillerin geri dönüşümü veya yeniden kullanımı	44
4.2.2	Kullanılmış ‘yumuşak’ ambalaj malzemesinin geri dönüşümü	45
4.2.3	Sıvının ve sıvılaştırılmış gazın depolaması	46
4.2.4	Sıvının ve sıvılaştırılmış gazın aktarılması ve elleçlenmesi	46
4.2.5	Katıların depolanması.....	46
4.2.6	Katıların elleçlenmesi	46
4.3	Sentez/tepkime/kalsinasyon	47
4.3.1	Hammaddelerin ikamesi	47
4.3.2	Reaktör veriminin artırılması.....	48
4.3.3	Katalizör sistemlerinin iyileştirilmesi.....	49
4.3.4	Proseslerin optimizasyonu	50
4.4	Emisyonların azaltımı	51
4.4.1	Atık su arıtma teknikleri	51
4.4.1.1	Ayrıştırma veya durultma teknikleri	53
4.4.1.1.1	Katıların sedimentasyonu (pıhtılaştırma/topaklaştırma dahil)	53
4.4.1.1.2	Havali yüzdürme	55
4.4.1.1.3	Filtrasyon	56
4.4.1.1.4	Mebran filtrasyonu (mikrofiltrasyon veya ultrafiltrasyon)	57
4.4.1.2	Fiziksel ve/veya kimyasal teknikler.....	58
4.4.1.2.1	Çökeltme.....	58
4.4.1.2.2	Kristalleştirme.....	60
4.4.1.2.3	Kimyasal oksidasyon	61
4.4.1.2.4	Kimyasal indirgeme	62
4.4.1.2.5	Nanofiltrasyon (NF)/Ters Osmoz (RO).....	63
4.4.1.2.6	Adsorpsiyon	64
4.4.1.2.7	İyon değişimi	66
4.4.1.2.8	Buharlaştırma.....	67
4.4.1.2.9	Sıyırma.....	68
4.4.1.2.10	Yakma.....	69
4.4.2	Atık gaz arıtma teknikleri	70
4.4.2.1	Partikül Maddenin azaltımı için atık gaz arıtma teknikleri	70
4.4.2.1.1	Separatörler.....	70
4.4.2.1.2	Siklonlar.....	72
4.4.2.1.3	Yaş toz yıkama kulesi	73
4.4.2.1.4	Elektrostatik çöktürücü (ESP).....	75
4.4.2.1.5	Kumaş ve seramik filtreler.....	76
4.4.2.1.6	İki aşamalı toz filtresi	78
4.4.2.1.7	Mutlak Yüksek Verimli Partikül Yakalama (HEPA) filtresi	79
4.4.2.1.8	Yüksek Verimli Hava Filtresi (HEAF)	81
4.4.2.1.9	Buğu filtresi	82
4.4.2.2	VOC’ler ve inorganik bileşiklerin azaltımı için atık gaz arıtma teknikleri.....	84
4.4.2.2.1	Mebran ayırma	84
4.4.2.2.2	Yoğuşturma ve kriyojenik yoğuşturma.....	86
4.4.2.2.3	Adsorpsiyon	87
4.4.2.2.4	Yaş gaz yıkama kulesi	89
4.4.2.2.5	Atık gazlardan HCN ve NH ₃ giderimi	91
4.4.2.2.6	Çift yataklı oksitleyici sistemler	93
4.4.2.2.7	Uçucu Organik Bileşikleri (VOC’ler) içeren çürük gazların yakılması	94
4.4.2.2.8	Katalitik oksidasyon	96
4.4.2.3	Yanma ürünü çürük gazlardaki gazlı kirleticilerin azaltımı için atık gaz arıtma teknikleri.....	97
4.4.2.3.1	Asit gazlarının ve florürlerin azaltımı için sorbent enjeksiyonu	97
4.4.2.3.2	NO _x ’in (SNCR ve SCR) seçkili indirgemesi	99
4.4.2.3.3	Yaş SO ₂ azaltımı teknikleri.....	100
4.4.3	Kombine atık su ve atık gaz arıtma teknikleri.....	101

4.4.3.1	Oksitleyici madde olarak hidrojen peroksit (H ₂ O ₂) kullanılarak atık gazlardan ve atık sulardan siyanürlerin temizlenmesi ve geri dönüştürülmesi.....	101
4.4.4	Sıvı (susuz) ve katı atıkların arıtma teknikleri	103
4.4.4.1	Koyulaştırma ve susuzlaştırma.....	103
4.4.4.2	Stabilizasyon ve koşullama	105
4.4.4.3	Isıl çamur azaltımı	106
4.5	Altyapı.....	106
4.5.1	Katı tehlikeli bileşiklerle kontamine ekipmanların Yerinde Temizleme (CIP) sistemleri	106
4.5.2	Tesis işletiminde bilgisayarlı kontrol sisteminden yararlanılması.....	108
4.6	Enerji.....	109
4.6.1	Yakalama metodolojisi.....	109
4.7	Sınır ötesi teknikler	110
4.7.1	Toprak koruması	110
4.7.2	Personelin üst düzey ve sürekli eğitimi	112
4.7.3	Sektör Kodunun (IC) Uygulanması.....	113
4.7.4	Yağmur suyu toplama ve arıtma	114
4.7.5	Güvenlik değerlendirmesi	115
4.7.5.1	Kimyasal tepkimelerin fiziko-kimyasal güvenlik değerlendirilmesi	115
4.7.5.2	Aşırı tepkimelerin önlenmesi	119
4.7.6	Çevre yönetimi araçları	120
5	GENEL MEVCUT EN İYİ TEKNİKLER.....	129
6	İNORGANİK İHTİSAS KİMYASALLARINA ÖRNEK GRUPLAR.....	137
6.1	İnorganik ihtisas pigmentleri.....	137
6.1.1	Genel bilgiler.....	137
6.1.1.1	Kullanımlar	138
6.1.1.1.1	Demir oksit pigmentler	138
6.1.1.1.2	Kompleks İnorganik Renkli (CIC) pigmentler	139
6.1.1.1.3	Çinko sülfür pigmentler ve çöktürülmüş baryum sülfat (baryum beyazı) ...	141
6.1.1.2	Toksisite.....	141
6.1.1.3	İnorganik ihtisas pigmentlerinin Avrupa ve dünyadaki üretim ve tüketimi	142
6.1.1.4	Avrupa inorganik ihtisas kimyasalları sanayiinin özellikleri	143
6.1.1.5	Ekonomi	143
6.1.2	Uygulanan proses ve teknikler	143
6.1.2.1	Pigment sentezi	144
6.1.2.1.1	Yaş kimyasal proses	145
6.1.2.1.2	Kuru kalsinasyon prosesi.....	145
6.1.2.1.3	Pigment sentezinin çevresel etkisi.....	145
6.1.2.2	Pigment işleme	146
6.1.2.3	Emisyonların azaltımı önlemleri	146
6.1.2.3.1	Atık gaz arıtma ilkesi.....	146
6.1.2.3.2	Atık su arıtma ilkesi.....	149
6.1.2.4	Demir oksit pigmentler.....	151
6.1.2.4.1	Çökeltme ve Penniman-Zoph prosesleri.....	151
6.1.2.4.2	Laux prosesi	155
6.1.2.5	Krom (III) oksit pigmentler	157
6.1.2.5.1	Atık gaz arıtma	157
6.1.2.5.2	Atık su arıtma	159
6.1.2.5.3	Atık.....	159
6.1.2.6	Kompleks İnorganik Renkli (CIC) pigmentler	159
6.1.2.6.1	Atık gaz arıtma	159
6.1.2.6.2	Atık su arıtma	160
6.1.2.7	Çinko sülfür, baryum sülfat ve litopon pigmentler.....	161
6.1.2.7.1	Çinko sülfür ve litopon pigmentler.....	161
6.1.2.7.2	Çöktürülmüş baryum sülfat pigmentler	162
6.1.2.7.3	Atık su arıtma	164
6.1.3	Tüketim ve emisyon düzeyleri	164
6.1.3.1	Ham madde, yardımcı kimyasallar, enerji ve su tüketimi.....	164
6.1.3.1.1	Enerji tüketimi	164
6.1.3.1.2	Hava emisyonları	165
6.1.3.1.3	Su tüketim ve emisyonu.....	167
6.1.3.1.4	Yan ürünler ve atıklar	172
6.1.3.1.5	Gürültü.....	173

6.1.3.1.6	Koku	173
6.1.4	MET tespitinde göz önüne alınması gereken teknikler.....	173
6.1.4.1	Kanserojen olmayan hammaddelerin kullanılması	173
6.1.4.2	Sarı demir oksit pigmentlerin üretiminde Penniman-Zoph prosesi	174
6.1.4.3	Kireçli yıkama ile florür ve boron azaltımı.....	175
6.1.4.4	Pigmentlerin yıkanması için buharlaştırma/yoğunlaştırma sisteminden gelen saf suyun kullanımı	176
6.1.4.5	Atık sudaki kromun giderilmesi	177
6.1.4.6	Tepkimenin pH değerinin katı bir şekilde kontrol edilmesi.....	178
6.1.4.7	Çökeltme çamurunun üretime geri kazandırılması	178
6.1.4.8	Nitrat yüklü atık suyun biyolojik arıtımı	179
6.1.4.9	Ağır metallerle yüklü atık suyun ön arıtımı	180
6.1.4.10	Ağır metallerle yüklü atık suyun son arıtımı	181
6.1.5	Mevcut En İyi Teknikler.....	182
6.1.6	Yeni ortaya çıkan teknikler.....	184
6.2	Fosfor bileşikleri.....	185
6.2.1	Genel bilgiler	185
6.2.1.1	Kullanımlar	185
6.2.1.2	Toksosite	186
6.2.1.3	Patlamalar ve yangın tehlikeleri	186
6.2.1.4	Fosfor bileşiklerinin Avrupa ve dünyadaki üretimi	186
6.2.1.5	Avrupa fosfor bileşikleri sanayiinin özellikleri	187
6.2.1.6	Ekonomi	187
6.2.2	Uygulanan proses ve teknikler	187
6.2.2.1	Proses kimyası	187
6.2.2.2	Üretim prosesleri	187
6.2.2.2.1	PCl ₃ üretimi	187
6.2.2.2.2	POCl ₃ üretimi	189
6.2.2.2.3	PCl ₅ üretimi	190
6.2.2.3	Hammadde depolama ve elleçlemesi.....	191
6.2.2.4	Mamul ürün depolama ve elleçlemesi	191
6.2.2.5	Üretim ekipmanında kullanılan materyaller	192
6.2.3	Tüketim ve emisyon düzeyleri	192
6.2.3.1	Enerji tüketimi	192
6.2.3.2	Su tüketimi.....	192
6.2.3.3	Hava emisyonları	192
6.2.3.4	Su emisyonları	193
6.2.3.5	Atıklar.....	193
6.2.4	MET tespitinde göz önüne alınması gereken teknikler.....	194
6.2.4.1	Elementsel fosforun eritilmesi ve sıvı halde tutulması için sıcak yoğunlaşma suyunun kullanımı	194
6.2.4.2	Elementsel fosfor hammaddenin battaniyelenmesi için inert gaz (tipik olarak N ₂) kullanımı	195
6.2.4.3	Elementsel fosfor hammaddenin battaniyelenmesi için su kullanımı ve suyun çıkış gazının yıkanmasından kullanılmak üzere geri kazanımı	195
6.2.4.4	Organik ve inorganik safsızlıkları içeren elementsel fosfor hammaddenin kullanımı	196
6.2.4.5	Atık gazlardaki PCl ₃ ve fosfor oksitlerin azaltımı için nötr yıkamadan yararlanma	197
6.2.4.6	Atık gazlardaki PCl ₃ 'ün azaltımı için alkalili yıkamadan yararlanma	197
6.2.4.7	Tamamen kapatılmış sistemlerin kullanımı	198
6.2.4.8	PCl ₃ üretiminin distilasyon artıklarının yakılması	198
6.2.4.9	Fosfor bileşikleri için depolama önlemleri	199
6.2.5	Mevcut En İyi Teknikler.....	200
6.3	Silikonlar	201
6.3.1	Genel bilgiler	201
6.3.1.1	Kullanımlar	202
6.3.1.2	Silikonların kullanımı ile ilgili toksikoloji ve çevresel hususlar.....	202
6.3.1.3	Üretim kapasitesi	203
6.3.1.4	Avrupa silikon sanayiinin özellikleri.....	203
6.3.1.5	Ekonomi	203
6.3.2	Uygulanan proses ve teknikler	204
6.3.2.1	Yardımcı kimyasallar ve tesisler	204
6.3.2.2	Hammaddelerin veya yardımcı kimyasalların depolama ve elleçlemesi	205
6.3.2.3	Metil klorür sentezi	205
6.3.2.4	Silikonun öğütülmesi.....	206
6.3.2.5	Doğrudan sentez.....	206

6.3.2.6	Distilasyon	207
6.3.2.7	Sulu ayrışım/yoğuşma veya metanoliz	208
6.3.2.8	Polimer sentezi	209
6.3.2.8.1	Dengeli polimerleşme	209
6.3.2.8.2	Polikondansasyon.....	209
6.3.3	Tüketim ve emisyon düzeyleri	210
6.3.3.1	Ham madde, yardımcı kimyasallar, enerji ve su tüketimi	210
6.3.3.1.1	Hammadde ve yardımcı kimyasalların tüketimi	210
6.3.3.1.2	Enerji tüketimi	210
6.3.3.1.3	Su tüketimi.....	211
6.3.3.2	Hava emisyonları	211
6.3.3.3	Su emisyonları.....	212
6.3.3.4	Yan ürünler ve katı atıklar.....	214
6.3.3.4.1	Yan ürünler	214
6.3.3.4.2	Atıklar	214
6.3.3.5	Gürültü	214
6.3.4	MET tespitinde göz önüne alınması gereken teknikler	215
6.3.4.1	Elementsel silikonun silolarda depolanması	215
6.3.4.2	Yakalama metodolojisi ile kaynak tüketimi optimizasyonu.....	215
6.3.4.3	Elementsel silikonun öğütülmesi, depolanması ve elleçlemesi için kuru toz giderme sistemi	216
6.3.4.4	Doğrudan sentez kimyasının optimizasyonu	218
6.3.4.5	Su ısı eşanjörleri ile yoğuşturulan metil klorürün geri kazanımı.....	218
6.3.4.6	Kriyojenik sıvılar ile yoğuşturulan metil klorürün geri kazanımı	219
6.3.4.7	Metilklorosilanın hava yoğunlaştırıcılar ile yoğuşturulması	220
6.3.4.8	Hafif hidrokarbonları ve klorürlü organik bileşikler içeren çıkış gazlarının termal oksidasyonu.....	221
6.3.4.9	PDMS üretiminden gelen atık suyun arıtımı	223
6.3.4.10	Üretim prosesinde kullanılan su miktarının en aza düşürülmesi	224
6.3.4.11	Metil klorür sentezinde oluşan suyun sulu ayrışım adımıyla tekrar kullanımı ..	225
6.3.4.12	Dimetildiklorosilanın sulu ayrışımından HCl'nin geri kazanımı	226
6.3.4.13	Elementsel silikon partikül boyutunun seçimi.....	227
6.3.4.14	Kapalı elementsel silikon deposu kullanımı.....	228
6.3.4.15	Tutuşma enerjisi kaynağının elementsel silikon öğütme işleminde en aza düşürülmesi	229
6.3.4.16	Patlama kaynaklarının elementsel silikon öğütme ve aktarma işleminde en aza düşürülmesi	230
6.3.4.17	Distilasyon kulelerinin hava ile soğutulması.....	231
6.3.4.18	Atık su arıtması için yedek güç kaynağı.....	231
6.3.5	Mevcut En İyi Teknikler	232
6.4	İnorganik ihtisas kimyasalı (SIC) patlayıcılar	235
6.4.1	Genel bilgiler.....	236
6.4.1.1	Kullanımlar	236
6.4.1.2	Toksisite.....	236
6.4.1.3	Üretim kapasitesi.....	237
6.4.1.4	Avrupa SIC patlayıcı sanayiinin özellikleri	237
6.4.1.5	Ekonomi	238
6.4.2	Uygulanan proses ve teknikler	238
6.4.2.1	Proses kimyası.....	238
6.4.2.2	Hammaddelerin veya yardımcı kimyasalların depolama ve elleçlemesi	239
6.4.2.3	Hammadde çözeltisi	239
6.4.2.4	Tepkime	239
6.4.2.5	SIC patlayıcıların saflaştırılması	240
6.4.2.6	SIC patlayıcıların kurutulması.....	240
6.4.2.7	SIC patlayıcıların elleçleme ve depolanması	240
6.4.3	Tüketim ve emisyon düzeyleri	240
6.4.3.1	Hammadde ve yardımcı kimyasalların tüketimi	242
6.4.3.2	Enerji tüketimi	243
6.4.3.3	Su tüketimi.....	244
6.4.3.4	Hava emisyonları	244
6.4.3.5	Su emisyonları	244
6.4.3.6	Katı atıklar	246
6.4.3.7	Koku ve toz emisyonları	247

6.4.4	MET tespitinde göz önüne alınması gereken teknikler.....	247
6.4.4.1	Kurşunun sülfürik asit veya sodyum karbonat ile çöktürme yöntemiyle atık sulardan giderilmesi (ön arıtma tekniği).....	247
6.4.4.2	Kurşun içeren patlayıcı materyal izlerinin nötralizasyon istasyonu ile atık sulardan giderilmesi	249
6.4.4.3	Aktif karbon ile arıtma yaparak COD'nin indirgenmesi.....	251
6.4.4.4	Atık sudaki patlayıcı safsızlıkların ortadan kaldırılması.....	252
6.4.4.5	Toprak koruması.....	253
6.4.5	Mevcut En İyi Teknikler.....	255
6.5	Siyanürler	257
6.5.1	Genel bilgiler	257
6.5.1.1	Kullanım ve pazarlar.....	258
6.5.1.2	Siyanür ürünlerinin kalitesi/spesifikasyonlar.....	258
6.5.1.3	Toksosite	259
6.5.1.4	Siyanürlerin Avrupa ve dünyadaki üretimi	259
6.5.1.5	Avrupa siyanür sanayiinin özellikleri	260
6.5.1.6	Ekonomi	260
6.5.2	Uygulanan proses ve teknikler	261
6.5.2.1	Başlıca üretim prosesi türleri	261
6.5.2.2	Proses kimyası	262
6.5.2.3	Hammaddelerin veya yardımcı kimyasalların depolama ve elleçlemesi	263
6.5.2.4	Nötralizasyon/kristalizasyon.....	263
6.5.2.5	Filtrasyon.....	264
6.5.2.6	Kurutma	264
6.5.2.7	Sıkıştırma.....	264
6.5.2.8	Taneleme	264
6.5.2.9	İnce tozdan ayırma/eleme/briketleme	264
6.5.2.10	Siyanürlerin ambalajlanması ve depolanması	264
6.5.2.11	Siyanürlerin depolama ve elleçlemesi	265
6.5.3	Tüketim ve emisyon düzeyleri	266
6.5.3.1	Hammadde ve yardımcı kimyasalların tüketimi	266
6.5.3.2	Enerji tüketimi	267
6.5.3.3	Su tüketimi.....	267
6.5.3.4	Hava emisyonları	267
6.5.3.5	Su emisyonları	269
6.5.3.6	Katı atıklar.....	270
6.5.3.7	Koku ve toz emisyonları	270
6.5.3.8	İzleme	270
6.5.4	MET tespitinde göz önüne alınması gereken teknikler.....	270
6.5.4.1	Oksitleyici madde olarak hidrojen peroksit (H_2O_2) kullanılarak atık gazlardan ve atık sulardan siyanürlerin giderilmesi.....	270
6.5.4.2	Uçucu Organik Bileşikler (VOC'ler) içeren proses havasının yakılması	273
6.5.4.3	Siyanürlerle kontamine ekipmanların Yerinde Temizleme (CIP) sistemleri	275
6.5.4.4	Atık gazlardan HCN ve NH_3 giderimi	277
6.5.4.5	Katı siyanürlerin taşınması için iade edilebilir ambalaj	279
6.5.4.6	Tesis işletiminde bilgisayarlı kontrol sisteminden yararlanılması	280
6.5.4.7	Siyanür tesislerinin çift koruması	281
6.5.4.8	Uluslararası Siyanür Yönetim Kodunun (ICMC) uygulanması.....	282
6.5.4.9	Katı siyanürler için depolama önlemleri.....	283
6.5.4.10	Çok düşük ağır metal muhtevasında NaOH ve KOH kullanımı	283
6.5.4.11	Personelin üst düzey ve sürekli eğitimi	285
6.5.5	Mevcut En İyi Teknikler.....	286
6.5.6	Yeni ortaya çıkan teknikler.....	289
7	YENİ ORTAYA ÇIKAN TEKNİKLER.....	291
7.1	Çürük gazların ve atık suyun kimyasal olarak değiştirilmiş inorganik iyon değiştiriciler ve aktif karbonlar ile dekontaminasyonu	291
7.2	Endüstriyel atığın ve özellikle petrokimya kalıntılarının düşük emisyonlu enerji üretiminde kullanımı	292
7.3	Tabaklama sanayiinde uçucu krom bileşiklerinin azaltımı için hava filtrasyonu	293
7.4	Atık sudaki siyanürlerin elektrokimyasal olarak giderilmesi için gelişmiş seramik elektrotların geliştirilmesi ve kullanımı	293
8	SONUÇ TESPİTLERİ	295
8.1	Çalışmanın zamanlaması.....	295

8.2	Bilgi kaynakları ve bu belgenin geliştirilmesi	295
8.3	Ulaşılan uzlaşmanın derecesi	297
8.4	İleride yapılacak çalışma için öneriler.....	297
8.5	İlerideki ArGe projeleri için tavsiye edilen konular	298
REFERANSLAR.....		299
TERİM VE KISALTMALAR SÖZLÜKÇESİ.....		301
9	EKLER.....	309
9.1	Ek I. SIC tesisleri hakkındaki çevresel bilgilerin toplanmasında kullanılan soru formu	309

Şekillerin listesi

Şekil 2.1 SIC üretim prosesinin şematik temsili	6
Şekil 2.2 Tipik SIC tesisinde kullanılan azaltım sistemlerine genel bakış	20
Şekil 3.1: Tipik SIC tesisindeki atık türü ve miktarının bağlı olduğu etkenler	39
Şekil 4.1: Kontaminantlarla ilgili olarak atık su arıtma teknikleri	52
Şekil 4.2 SIC sektöründe kullanılan toz ve azaltım tekniklerinin ana kaynakları	70
Şekil 4.3: Atık gazlardan HCN ve NH ₃ 'ün giderimi	91
Şekil 4.4 Uçucu Organik Bileşikler (VOC'ler) içeren proses havasının yakılması	94
Şekil 4.5: Atık gazlardan ve atık sulardan siyanürlerin temizlenmesi ve geri dönüştürülmesi	101
Şekil 4.6: Katı tehlikeli bileşiklerle kontamine ekipmanların Yerinde Temizleme (CIP) sistemi	106
Şekil 4.7: Güvenlik değerlendirme prosedürü	116
Şekil 4.8: Normal operasyonların tekrarlı değerlendirmesi	116
Şekil 6.1: Pigment sentezi ve işlemesi	144
Şekil 6.2: Kurutucu ve öğütücü/değirmen atık gazından toplam tozun indirgenmesi için çıkış gazı arıtımı	148
Şekil 6.3: Pissu arıtması akış çizgesi	150
Şekil 6.4: Demir oksit pigmentlerin üretimi için yaş prosesler ve emisyonların azaltılması için önlemler	152
Şekil 6.5: Demir oksit pigmentlerinin üretimindeki sulu oksidasyon proseslerinin proses adımları	154
Şekil 6.6: Laux prosesi ile demir oksit pigmentlerinin üretimi	156
Şekil 6.7: Krom (III) oksit pigmentlerin üretim	158
Şekil 6.8: Kompleks İnorganik Renkli (CIC) pigmentlerin üretimi	160
Şekil 6.9: Litopon pigmentlerin üretimine ait akış çizgesi	161
Şekil 6.10: Gaz-sıvı tepkimesi prosesi ile fosfor triklorür üretimi	188
Şekil 6.11: Gaz fazı tepkimesi prosesi ile fosfor triklorür üretimi	189
Şekil 6.12: Fosforil klorür üretimi	190
Şekil 6.13: Fosfor pentaklorür üretimi	191
Şekil 6.14: Silikonların üretimi ile ilgili proses adımları	205
Şekil 6.15: Metil klorür sentezi	206
Şekil 6.16: Dimetildiklorosilanın oligosiloksan olarak sulu ayrışımına örnek	208
Şekil 6.17: Silikonların üretiminde hammadde, yardımcı malzeme, enerji ve su tüketimi	210
Şekil 6.18: Silikonların üretiminden havaya yayılan emisyonlar	211
Şekil 6.19: PDMS üretiminden suya karışan emisyonlar	213
Şekil 6.20: Silikonların üretiminde kullanılan kumaş filtre sistemi örneği	216
Şekil 6.21: Bazı birincil patlayıcıların kimyasal yapısı	235
Şekil 6.22: SIC patlayıcıların üretiminde hammadde, yardımcı kimyasal, enerji ve su tüketimi	241
Şekil 6.23: SIC patlayıcıların üretiminden suya karışan emisyonlar	241
Şekil 6.24: Siyanür çözeltisinin temel davranışı	257
Şekil 6.25: Suda çözme prosesi ile sodyum veya potasyum üretiminin ana adımları	262
Şekil 6.26: Siyanürlerin üretiminden havaya yayılan emisyonlar	268
Şekil 6.27: Siyanürlerin üretiminden suya karışan emisyonlar	269
Şekil 6.28: Atık gazlardan ve atık sulardan siyanürlerin yok edilmesi	271
Şekil 6.29: Uçucu Organik Bileşikler (VOC'ler) içeren proses havasının yakılması	273
Şekil 6.30: Siyanürlerle kontamine ekipmanların Yerinde Temizleme (CIP) sistemi	275
Şekil 6.31: Atık gazlardan HCN ve NH ₃ 'ün giderimi	277

Tabloların listesi

Tablo 2.1: SIC maddelerinin üretiminde kullanılan ortak proses adımlarının olası çevresel etkisi	7
Tablo 2.2: Giderilecek olan kirletici ile ilgili atız gaz emisyonu azaltımı tekniklerinin seçilmesi	21
Tablo 2.3: Başlıca atık su kontaminantları ve bunların arıtma teknikleri	22
Tablo 3.1: Bazı SIC maddelerinin üretiminde havaya yayılabilen başlıca kirleticiler	34
Tablo 3.2: Bazı SIC maddelerinin üretiminde alıcı sulara deşarj edilen atık su ile taşınabilen kirleticiler	36
Tablo 4.1: Bölüm 4'te açıklanan her tekniğe ilişkin bilgi kısıtlılığı	43
Tablo 4.2: Çökeltme tekniklerinin kullanımı ile ilişkili operasyonel veriler	59
Tablo 4.3: Adsorpsiyon tekniğinin kullanımı ile ilişkili operasyonel veriler	64
Tablo 4.4: Separatör tekniğinin kullanımı ile ilişkili operasyonel veriler	71
Tablo 4.5: Yaş toz yıkayıcıların kullanımı ile ilişkili operasyonel veriler	73
Tablo 4.6: ESP kullanımı ile ilişkili operasyonel veriler	75
Tablo 4.7: Kumaş ve seramik filtrelerin kullanımı ile ilişkili operasyonel veriler	76
Tablo 4.8: İki aşamalı toz filtrelerinin kullanımı ile ilişkili operasyonel veriler	78
Tablo 4.9: HEPA filtrelerin kullanımı ile ilişkili operasyonel veriler	79
Tablo 4.10: HEAF filtrelerin kullanımı ile ilişkili operasyonel veriler	81
Tablo 4.11: Buğu filtrelerinin kullanımı ile ilişkili operasyonel veriler	82
Tablo 4.12: Mebran ayırma kullanımı ile ilişkili operasyonel veriler	85
Tablo 4.13: Yoğuşma kullanımı ile ilişkili operasyonel veriler	86
Tablo 4.14: Adsorpsiyon kullanımı ile ilişkili operasyonel veriler	88
Tablo 4.15: Yaş gaz yıkayıcıların kullanımı ile ilişkili operasyonel veriler	90
Tablo 4.16: Atık gazlardan HCN ve NH ₃ gideriminde elde edilen emisyon düzeyleri	91
Tablo 4.17: Atık gazlardan HCN ve NH ₃ 'ün giderimine ilişkin operasyonel veriler	92
Tablo 4.18: VOC'lerin yakılmasından sonra elde edilen emisyon düzeyleri	95
Tablo 4.19: VOC'lerin yakılmasına ait operasyonel veriler	95
Tablo 4.20: Katalitik oksidasyon kullanımı ile ilişkili operasyonel veriler	96
Tablo 4.21: SO ₂ azaltımı sonrasında elde edilen emisyon düzeyleri	100
Tablo 4.22: Siyanürlerin yıkanması ve geri dönüştürülmesi sonrasında elde edilen emisyon düzeyleri ..	102
Tablo 4.23: Siyanürlerin yıkanması ve geri dönüştürülmesine ait operasyonel veriler	102
Tablo 4.24: Siyanürlerle kontamine ekipmanlara ait CIP (Yerinde Temizleme) için elde edilen emisyon düzeyleri	107
Tablo 4.25: Siyanürlerle kontamine ekipmanların temizlenmesine ilişkin operasyonel veriler	107
Tablo 4.26: Alıkonma hacimleri bakımından SIC tesislerinden örnekler	110
Tablo 4.27: Tesis işletimine veya kimyasal proseslerdeki sapmalara bağlı olarak ortaya çıkan etkilerin analiz şablonu	117
Tablo 6.1: Bazı inorganik pigmentler için Batı Avrupa'daki başlıca uygulama alanları	138
Tablo 6.2: Mevcut Kompleks İnorganik Renkli (CIC) pigmentlerin örnekleri	140
Tablo 6.3: İnorganik pigmentlerin 1995 yılında tüm dünyadaki üretim tahmini	142
Tablo 6.4: İnorganik pigmentlerin üretiminde çıkış gazı arıtmaları	147
Tablo 6.5: Krom (III) oksit pigmentlerin üretimi ile ilgili ana atık su akışları	159
Tablo 6.6: Çinko sülfür, litopon ve baryum sülfat pigmentlerin üretiminde oluşan atık su kaynakları ...	164
Tablo 6.7: Avrupa'da SIC pigmentlerinin üretildiği çeşitli tesislerdeki enerji tüketimi	165
Tablo 6.8: Avrupa'da pigmentlerin üretildiği çeşitli tesislerde arıtımın ardından çıkış gazında ölçülen kirleticilerin yoğunluk düzeyleri	166
Tablo 6.9: Avrupa'da pigmentlerin üretildiği çeşitli tesislerde atık su arıtımında kullanılan teknikler ...	169
Tablo 6.10: Avrupa'da pigmentlerin üretildiği çeşitli tesislerde arıtımın ardından atık suda ölçülen kirleticilerin yoğunluk düzeyleri	170
Tablo 6.11: Demir oksit pigmentlerinin üretimi ile ilgili kirletici yükleri ve yoğunlukları	171
Tablo 6.12: Çinko sülfür, baryum sülfat ve litopon pigmentlerinin üretiminde arıtılan atık suyun ortalama miktarı	172
Tablo 6.13: Çinko sülfür, baryum sülfat ve litopon pigmentlerinin üretiminden kaynaklanan atık suda bulunan kirleticiler	172
Tablo 6.14: Ağır metallerle yüklü atık suyun ön ve son arıtımının ardından elde edilen emisyon düzeyleri	181
Tablo 6.15: MET 6.1.12 ile ilişkili emisyon düzeyleri	183
Tablo 6.16: Avrupa'daki ham siloksan (PDMS) üretim kapasitesi	203

Tablo 6.17: Sedimentasyon sonrasında metal yoğunlukları	213
Tablo 6.18: Silikonların üretiminden elde edilen yan ürünlerin olası kullanımı	214
Tablo 6.19: SIC patlayıcıların başlıca uygulamaları	236
Tablo 6.20: Avrupa'daki kurşun azit, kurşun trinitrorezorsinat ve kurşun pikrat üretim kapasitesi	237
Tablo 6.21: Kurşun azit (LA) üretiminde kullanılan ham ve yardımcı malzemeler	242
Tablo 6.22: Kurşun trinitrorezorsinat (LTNR) üretiminde kullanılan ham ve yardımcı malzemeler	243
Tablo 6.23: Kurşun pikrat (LP) üretiminde kullanılan ham ve yardımcı malzemeler	243
Tablo 6.24: Kurşun azit ve kurşun trinitrorezorsinat üretiminde kurşun giderimine yönelik ön arıtımın İspanya'daki bir tesiste sağladığı verim	245
Tablo 6.25: Merkezi AAT'nin çıkışındaki atık sulara bulunan kirleticilerin tipik yoğunluğu	245
Tablo 6.26: SIC patlayıcıların üretiminden kaynaklanan yıllık emisyon düzeyleri	246
Tablo 6.27: SIC patlayıcıların üretiminde sıya karışan kirletici emisyonlarının yoğunluk değerleri	246
Tablo 6.28: İspanya'daki bir tesise üretilen katı atıkların tipik miktarı	246
Tablo 6.29: Kurşun giderimine yönelik ön arıtımın İspanya'daki bir tesiste sağladığı verim	248
Tablo 6.30: Buharlaştırıcı teknik spesifikasyonları	250
Tablo 6.31: Günlük kütle dengesi örneği	250
Tablo 6.32: Tipik sıvı siyanür ürününün spesifikasyonları	259
Tablo 6.33: Avrupa'da sodyum siyanür ve potasyum siyanür üretim yerleri	260
Tablo 6.34: Sırasıyla bir ton NaCN ve bir ton KCN üretilmesi için gereken hammadde miktarı	266
Tablo 6.35: İyi bir şekilde işletilen siyanür üretim tesisinden havaya karışan emisyonlar	267
Tablo 6.36: Tipik siyanür üretim tesisinden AAT'ne giden deşarj düzeyleri	269
Tablo 6.37: Siyanürlerin oksidatif imhasının ardından elde edilen emisyon düzeyleri	271
Tablo 6.38: Siyanürlerin imhasına ait operasyonel veriler	272
Tablo 6.39: VOC'lerin yakılmasından sonra elde edilen emisyon düzeyleri	273
Tablo 6.40: VOC'lerin yakılmasına ait operasyonel veriler	274
Tablo 6.41: Siyanürlerle kontamine ekipmanların temizlenmesi ile ilişkili olarak elde edilen emisyon düzeyleri	275
Tablo 6.42: Siyanürlerle kontamine ekipmanların temizlenmesine ilişkin operasyonel veriler	276
Tablo 6.43: Atık gazlardan HCN ve NH ₃ gideriminde elde edilen emisyon düzeyleri	277
Tablo 6.44: Atık gazlardan HCN ve NH ₃ giderimine ilişkin operasyonel veriler	278
Tablo 6.45: Siyanürlerin üretiminde MET ile ilişkili olarak havaya yayılan emisyonlar	286
Tablo 6.46: Siyanürlerin üretiminde MET ile ilişkili olarak AAT'nin girişinde suya yapılan deşarj düzeyleri	287
Tablo 8.1: İnorganik İhtisas Kimyasallarına ait MET-REF ile ilgili çalışanın önemli noktaları	295

KAPSAM

Çok fazla sayıda ve çeşitlilikte mamul ürünün bulunduğu kimya sanayii, çoğunlukla karmaşık ve sanayi sektörü olarak kabul edilmektedir. Tüm dünyada 70000 civarında kimyasal bileşik imal edilmektedir ve bunların her birisi kendine özgü kimyasal niteliğe, üretim yoluna/yollarına ve nihai kullanıma sahiptir [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Kimya konusuna ilişkin MET-REF’lerin EKÖK Yönergesi kapsamında yürütülmesi bakımından, kimya sektörü organik ve inorganik olarak ayrılmış ve bu ikisi ise farklı sektörlerle bölünmüştür. İnorganik kimyasalların üretimini içeren dört MET-REF belgesi aşağıda sıralanmaktadır ve İnorganik İhtisas Kimyasalları (SIC) bunlardan bir tanesidir:

- Kloralkali (CAK)
- Yüksek Hacimli İnorganik Kimyasallar - Amonyak, Asitler ve Gübreler (LVIC-AAF)
- Yüksek Hacimli İnorganik Kimyasallar - Katılar ve Diğerleri (LVIC-S)
- **İnorganik İhtisas Kimyasalları (SIC).**

Diğer üç MET-REF ile birlikte bu belge, EKÖK Yönergesine ait Ek I’e tanımlanan aşağıdaki temel faaliyetleri kapsama amacını taşımaktadır:

“Bu kısımda yer alan faaliyetlerin kategorilerinin anlamı dahilinde yapılan üretim ifadesi, ... Kısımlarında listelenen maddelerin veya madde gruplarının kimyasal olarak işlenmesi yoluyla endüstriyel ölçekteki üretim anlamına gelir.

4.2. Örnekleri aşağıda verilen temel inorganik kimyasalların üretimine yönelik kimya tesisleri:

(a) amonyak, klor veya hidrojen klorür, flüor veya hidrojen florür, kabron oksitler, kükürt bileşikler, azot oksitler, hidrojen, kükürt dioksit, karbonil klorür gibi gazlar

(b) kromik asit, hidroflorik asit, fosforik asit, nitrik asit, hidroklorik asit, sülfürik asit, oleum, sülfüroz asit gibi asitler

(c) amonyum hidroksit, potasyum hidroksit, sodyum hidroksit gibi bazlar

(d) amonyum klorür, potasyum klorat, potasyum karbonat, sodyum karbonat, perborat, gümüş nitrat gibi tuzlar

(e) kalsiyum karbür, silikon, silikon karbür gibi ametaller, metal oksitler veya diğer inorganik bileşikler

4.3. Fosfor, azot veya potasyum esaslı gübrelerin imal edildiği kimya tesisleri (basit veya kompoze gübreler)

4.4. Temel bitki sağlığı ürünlerinin ve biyositlerin üretimine yönelik kimya tesisleri:

4.5. Temel farmasötik ürünlerin imali için kimyasal veya biyolojik prosesten yararlanan tesisler

4.6. Patlayıcıların üretimine yönelik kimya tesisleri ”

‘İnorganik İhtisas Kimyasallarının (SIC)’ çalışma tanımı

‘İnorganik İhtisas Kimyasalları’ terimi EKÖK Yönergesinde yer almamaktadır ve Yönergede ‘ihtisas’ sözcüğünün anlamına ilişkin hiçbir tanım bulunmamaktadır. Ayrıca, ‘ihtisas’ sözcüğü kimya sanayiinde yaygın olarak kullanılıyor olmakla birlikte, çok farklı gerçeklikleri kapsamaktadır; **bu terimin genel olarak kabul edilen bir tanımı yoktur ve hemen hemen her kimyasal üreticisi kendi tanımını yapmaktadır.**

Buna rağmen, ‘ihtisas’ terimi kimya sanayiinde ‘emtia’ veya ‘yüksek hacimli’ ifadelerinin aksine anlaşılmakta ve kullanılmaktadır.

SIC MET-REF kapsamının tanımlanması bakımından ve LVIC-S MET-REF (en yüksek çakışma olasılığına sahip MET-REF) ile bilgilerin tekrarlanmasından kaçınılması için, SIC maddelerinin LVIC maddelerinden ayırt edilmeleri amacıyla aşağıdaki ölçütler göz önünde tutulmaktadır (ve bunlar Avrupa Kimyas Sanayii Konseyi olan Cefic tarafından önerilmişlerdir):

Ölçütler	LVIC	SIC
Üretim hacmi*	Çoğunlukla yüksek	Çoğunlukla düşük
Üretim tesisinin inşası için gereken yatırımın büyüklüğü	Çok yüksek	Orta
Ürünün tanımı	Formül	Formül + etki, saflık, formülasyon
Rekabete göre ürün farklılaşması	Yok	Var - ihtisas ürünleri sıklıkla performansa göre satılırlar
Uygulamalar	Genellikle yüksek uygulama sayısı veya çok yüksek uygulama sayısı	Genellikle çok az uygulama veya yüksek ihtisas konusu
Müşterilere satış yapma etkeni	Fiyat	Kalite/fiyat
Kullanılan hammadde	Genellikle mineral	Genellikle işlenen ve rafine edilen kimyasal
ArGe hedefi	Proses ekonomisinin iyileştirilmesi	Yeni ve isteğe özel uygulamaların yaratılması
Üretimin entegrasyonu	Dikey, çoğunlukla mineral hammaddenin kaynağında üretilir	Çoğunlukla LVIC sahasında tamamlayıcı üretim şeklinde üretilir
Satın alma kararını kim verir?	Müşterinin satın alma departmanı	Müşterinin teknik/üretim personeli
* UBA tarafından 100 kt/yıl gösterge eşik önerilmektedir		

Bu belgede ele alınan ayarı ayrı inorganik ihtisas kimyasallarının her birisi yukarıdaki ölçütlerden bazılarını karşılamaktadır, ancak tümünü karşılamaları zorunlu değildir.

Bu belgenin amacına uygun olarak, aşağıdaki SIC tanımı kullanılmaktadır:

‘SIC MET-REF’in amacına yönelik olarak, İnorganik İhtisas Kimyasalı (SIC) terimi, bir kullanıcının veya sanayi sektörünün (ör. farmasötik) belirli gereksinimlerinin karşılanması için özelleştirilmiş bir şartname (ör. saflık) uyarınca genellikle görece küçük miktarlarda kimyasal işleme yöntemiyle sınai olarak imal edilen inorganik madde anlamına geliyor olarak alınmaktadır.’

SIC sektörü genel olarak aşağıdaki özelliklere sahip olarak görülmektedir:

- her büyüklükteki şirket SIC maddelerini üretir
- SIC maddeleri orta ve küçük büyüklükteki tesislerde imal edilir
- SIC maddeleri müstakil tesislerde veya daha büyük bir sanayi (tipik olarak kimya) kompleksinin parçasını oluşturan tesislerde imal edilir
- bir SIC tesisinde tek bir SIC ürünü ya da çeşitli SIC maddeleri imal edilebilir
- SIC maddelerinin üretiminde kesikli veya kesiksiz operasyonlar yürütülür
- SIC maddelerini üreten firmalar için gizlilik önemli bir konudur
- SIC maddelerinin üretimi sıklıkla ürünlerin saflaştırılmasını ve müşterilerin yeni gereksinimlerinin karşılanabilmesi için ileri düzey gelişmelerin sağlanmasını gerektirir

SIC maddelerinin, ilişkili hammaddelerin ve üretim proseslerinin sayısını ve devasa çeşitliliğini akıldan çıkarmaksızın, başlangıç noktası olarak sınırlı sayıdaki SIC maddesi gruplarına odaklanılması ve bu gruplardan her birisine yönelik MET çıkarımlarının oluşturulması iyi bir yaklaşım olarak görülmüştür. Buradan yola çıkılarak, seçili SIC maddesi gruplarının kapsamına özellikle girmeyen daha geniş bir SIC maddeleri yelpazesinin üretimine uygulanması mümkün olan genel veya ortak MET çıkarımları elde edilmiştir.

Bu belgede tartışılan madde gruplarının seçilmesi bakımından aşağıdaki ölçütler kabul edilmiştir:

- grubun endüstriyel öneme sahip olması (görece büyük üretim hacmi ve/veya görece fazla sayıda imalat tesisi)
- gruba ilişkin imalat proseslerinin, bilgi alışverişini özellikle önemli kılan çevre sorunlarına sahip olması
- SIC MET-REF çalışmasının makul sürede tamamlanabilmesi için imalat proseslerine ilişkin bilgilerin kullanıma hazır durumda olması

Yukarıda belirtilen ölçütlerden yararlanılarak aşağıdaki altı grup seçilmiştir:

- inorganik ihtisas pigmentleri
- silikonlar
- fosfor bileşikleri (PCl_3 , POCl_3 , PCl_5)
- inorganik patlayıcılar
- siyanürler (NaCN , KCN)
- çözünebilir inorganik nikel tuzları (NiSO_4 , NiCl_2 , NiCO_3 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$).

Belge yapısı

SIC kapsamının çok geniş olması nedeniyle, bu belgede, iki kısımda sunulan genel/ortak bilgilerin ve spesifik/örnekleyici bilgilerin karışımı yer almaktadır

Fasıl A	Genel/ortak fasıl SIC sektörüne ilişkin genel bilgiler. Bütün SIC üretim proseslerinde genellikle geçerli olan veya çoğu SIC üretim proseslerinde yaygın olan ortak proses adımları, azaltım sistemleri, enerji temini, proses ekipmanları ve altyapısı. Genel MET çıkarımları yapılmıştır.	Bölüm 1 Bölüm 2 Bölüm 3 Bölüm 4 Bölüm 5
Fasıl B	Spesifik/örnekleyici fasıl MET'in SIC sektöründeki uygulamasını göstermek amacıyla seçilmiş olan az sayıdaki 'örnek SIC grubuna' ilişkin spesifik bilgiler. Bu örnek gruplar yukarıda açıklanan ölçütlere uygun olarak seçilmişlerdir. Her bir ürün grubu için spesifik MET çıkarımları yapılmıştır. Örnek SIC grupları şunlardır: • inorganik ihtisas pigmentleri • fosfor bileşikleri • silikonlar • inorganik patlayıcılar • siyanürler Çözünebilir inorganik nikel tuzları hakkındaki bilgi alışverişi neticesinde bu gruba özgü MET çıkarımları yapılamamıştır. Bu sebeple, bu belge kapsamında çözünebilir inorganik nikel tuzlarını kapsayan özel kısma yer verilmemiştir.	Bölüm 6 Kısım 6.1 Kısım 6.2 Kısım 6.3 Kısım 6.4 Kısım 6.5

Bölüm 5'te yer alan MET tanıtımı akılda tutularak, bu belgede açıklanan ve örnek olarak verilen SIC gruplarından bir tanesine ait olan bir inorganik ihtisas kimyasalının üretimine yönelik MET, Bölüm 5'e sunulan genel öğelerin ve ilgili Kısım 6.X.5'te (yani, inorganik ihtisas kimyasalları hakkındaki Kısım 6.1.5, fosfor bileşikleri hakkındaki Kısım 6.2.5, silikonlar hakkındaki Kısım 6.3.5 inorganik patlayıcılar hakkındaki Kısım 6.4.5 ve siyanürler hakkındaki Kısım 6.5.5) verilen spesifik öğelerin kombinasyonudur. Bu belgede ele alınan örnek amaçlı SIC gruplarından bir tanesine ait olmayan SIC maddesinin üretimi ile ilgili olarak yalnızca Bölüm 5'te sunulan genel öğeler MET'in tanımlanması ile ilişkilidir.

Bu belgenin kullanıcıları, bu belgeye ait Fasıllar A'dan Fasıllar B'ye geçiş yapıldığı zaman daha fazla ayrıntıyla ve nitel bilgiden nicel bilgiye geçişle karşılaşacaktır. MET'in ve ilişkili tüketim/emisyon düzeylerinin ayrıntılı tanımı yalnızca Fasıllar B'de tanımlanan gruplar ile ilgili olarak sunuluyor olmakla birlikte, Fasıllar B'de (Bölüm 5) SIC sektörüne yönelik genel/yaygın MET ve mümkün olduğu ölçüde MET ile ilişkili olan tüketim ve emisyon düzeyleri verilmektedir.

Örneklendirme amacıyla verilen gruplardan bir tanesine ait olan kimyasalların üretildiği fabrikaya ilişkin izin koşulları değerlendirilirken, Fasıllar B'de üretim teknikleri, tüketim ve emisyon düzeyleri, prosese entegre ve boru çıkışı teknikleri ve MET hakkındaki spesifik bilgiler verilmektedir. Diğer SIC proseslerine izin verilirken, Fasıllar A'da yer alan bilgiler izin koşullarının formüle edilmesinde kullanılabilecek olan bir araç seti sağlamaktadır.

Diğer MET-REF'ler ile etkileşim

SIC proseslerine ilişkin MET'nin belirlenmesi amacıyla, planlanan serilerde bu belge ile birlikte okunmasına gerek duyulabilecek olan başka MET-REF'ler vardır. İlgili MET-REF'ler arasında 'yatayMET-REF'ler' (çeşitli sanayi sektörlerinde veya alt sektörlerinde yaygın olan sorunlar - ör. Depolama Emisyonları) ve dikey MET-REF'er (belirli bir sanayi sektörünü kapsayan - ör. Büyük Yakma Tesisleri) yer alır.

Bu belgenin hazırlandığı tarih itibarıyla, SIC sektörü ile ilgisi bulunabilen ve aşağıdaki konuları ele alan MET-REF'ler vardır:

- Kimya Sektöründeki Ortak Atık Su ve Atık Gaz Arıtma/Yönetim Sistemleri [8, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003]
- Depolama Emisyonları [31, Avrupa EKÖK Bürosu, 2000]
- Endüstriyel Soğutma Sistemleri [36, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003]
- Emisyonların İzlenmesi [37, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003]
- Ekonomi ve Çapraz-Medya Etkileri [32, Avrupa EKÖK Bürosu, 2004]
- Büyük Yakma Tesisleri [34, Avrupa EKÖK Bürosu, 2004]
- Atık Yakma [35, Avrupa EKÖK Bürosu, 2004]
- Atık Arıtma [29, Cefic, 2004].

Bu belge, ilgili yatay MET-REF'ler ile olan çakışmaları en aza düşürmeyi amaçlıyor olmakla birlikte, yatay konuları daha fazla ayrıntı ile kapsayabilmektedir. Yatay MET-REF'ler bu belgede tamlık/netlik sağlanması için ve okuyucuyu tamamlayıcı bilgilerin varlığı hakkında ikaz etmek amacıyla alıntılanmaktadır.

1 GENEL BİLGİLER

1.1 Avrupa’da kimya sanayii

[29, Cefic, 2004]

Dünyadaki kimyasal üretiminin 2002 yılı itibariyle 1841000 milyon EUR düzeyinde olduğu tahmin edilmektedir. 2002 yılında sahip olduğu 527000 EUR pay ile, EU-15 dünyadaki en büyük kimyasal üretim bölgesi olmuştur ve kendisini ABD ile Asya (Japonya ve Çin hariç) izlemektedir. Birlikte ele alındıklarında, bu üç bölge dünya üretiminin yaklaşık dörtte üçünü oluşturmaktadır.

2002 yılı itibariyle EU-15, küresel ticaretin yarısını meydana getirecek şekilde dünyanın en büyük kimyasal ihracatçısı ve ithalatçısı idi. Ticaret yapılan başlıca bölgeler AB, Asya ve Kuzey Amerika’dır.

Avrupa’nın en büyük kimyasal üreticisi olan Almanya’yı Fransa, İtalya ve Birleşik Krallık izlemektedir. Bu dört ülke birlikte AB-15’in kimyasal üretiminin %64’ünü gerçekleştirmektedir. Belçika, İspanya, Hollanda ve İrlanda’nın da ilave edilmesiyle birlikte bu pay yaklaşık %93 oranına yükselmektedir.

1992 ve 2002 arasındaki dönemde kimyasal üretimi (%4,7) görünüş tüketimden (%3,9) daha hızlı büyümüştür. İhracattaki artış hızı (%11,4) ithalat hızını (%10,1) geride bırakırken, ticaret fazlası zamanla yükselmiştir.

1.2 Avrupa’da SIC sektörü

Kimya sektörü bakımından ülkeler arasında ortak bir tanım olmamakla birlikte (örneğin lifler dahil edilebildiği gibi, hariçte de bırakılabilmektedir), Avrupa kimya sanayii örnekleri aşağıda verilen çeşitli sektörlere ayrılabilir:

- petrokimyasallar
- organik emtialar
- plastikler ve sentetik kauçuk
- endüstriyel gazlar
- gübreler
- farmasötikler
- tüketici kimyasalları (parfümler ve kozmetik, sabunlar ve deterjanlar gibi)
- **ihhtisas kimyasalları ve ince kimyasallar**

İnorganik İhtisas Kimyasalları (SIC) sektörü, bu belgenin amacı bakımından tanımlandığı haliyle (yukarıdaki Kapsama bkz.) ve ister istemez 2002 yılında Avrupa’daki toplam kimya sanayii satışlarının yaklaşık %29’unu meydana getiren daha büyük ihtisas kimyasalları ve ince kimyasalları sektörünün parçasını oluşturacaktır [29, Cefic, 2004]. SIC sektörünün Avrupa’daki toplam kimya sanayii satışlarının %10 ila 20’sini oluşturduğu ve satışların ılımlı bir artış trendi içinde olduğu düşünülmektedir.

1.2.1 Üretim ve pazar özellikleri

İnorganik İhtisas Kimyasalları genel olarak daha küçük hacimler halinde üretilmekte (tipik olarak yılda birkaç tondan 100 kilotona kadar) ve farklı ihtisas kimyasallarına göre bu oran değişebiliyor olmakla birlikte, emtia veya dökme kimyasallardan daha yüksek kar marjı ile satılmaktadır (uzun süredir piyasada olan SIC maddelerinin yüksek kar marjı erimiştir). SIC maddeleri daha fazla tüketici odaklı olma ve konjonktürel talebe daha az oranda bağlı olma eğilimindedir.

Avrupa'daki SIC üretimi genellikle yüksek otomasyona sahip ve bilgisayar kontrollüdür (ancak bu durum SIC patlayıcıları ve pigmentlerin üretiminde çoğunlukla geçerli değildir). Müşteri gereksinimlerine bağlı olarak bir SIC maddesi, çoğunlukla çeşitli kademe ve formlarda imal edilir (ör. toz, tanecik, macun, solüsyon).

SIC üretimi yapan tesislerin coğrafi dağılımının, kendisini Fransa, İtalya ve Birleşik Krallık'ın izlediği Almanya en büyük SIC imalatçısı olacak şekilde, Avrupa kimya sanayiinin genel dağılımına uygun olduğu düşünülmektedir. SIC sanayiinin spesifik bir sektörü ele alındığı zaman bu durumda ciddi değişiklik görülebilmektedir. Örnek olarak, SIC pigmentleri büyük oranda Almanya, İtalya veya İspanya'a üretilmektedir.

SIC maddeleri ya bir saflık şartnamesine dayalı olarak ya da belirli bir etkinin sağlanması için oldukları haliyle çok geniş bir son kullanıcı pazarı yelpazesinde hizmet veren diğer kimya şirketlerine veya kimya dışı şirketlere satılmaktadır. Başlıca tipik son kullanıcı pazarları ecza, tıp, seramik, elektronik, fotoğraf, kaplama, pil, bitki koruma, boya ve mürekkeptir.

1.2.2 Şirketlerin profilleri

Avrupalı SIC imalatçılarının büyüklüğü çok küçükten (<10 personel) çok büyüğe (çok uluslu şirketler (>10000 personel)) kadar değişmekte olup, tipik SIC imalatçı tesisinde 60 ila 250 personel bulunmaktadır. Kimyasal emtiadan elde gelirlerin rekabet artışına bağlı olarak düşmesi nedeniyle ve daha fazla gelir etme yöntemi olarak, büyük şirketler SIC işkoluna girmişlerdir. Büyük kimya şirketlerinin çoğunlukla SIC üretimine hasredilmiş olan bağlı ortaklıkları vardır.

SIC sektörü çok çeşitli işletmeleri kapsamaktadır: bir tarafta birkaç (bazen tek bir) ürünü işleyen küçük işletmeler varken, diğer tarafta birden fazla SIC ürününü imal eden işletmeler vardır.

SIC tesisleri, özellikle ilgili mahalde imal edilen ham ve yardımcı malzemelerden yararlanmak üzere daha büyük bir sanayi (tipik olarak kimya) tesisinin parçası olabilen küçük ve orta büyüklükteki tesisler olmakta veya müstakil, bağımsız tesis yapısında da olabilmektedirler. Üretilen maddeye/maddelere ve piyasadaki talebe bağlı olarak, SIC üretimi ya kesikli (ör. inorganik patlayıcılar) ya da kesiksiz (ör. silikonlar, nikel tuzları) işletim biçiminde gerçekleştirilmektedir.

Metallerin SIC üretimindeki önemli hammaddeler olmasından dolayı (ör. metal tuzları), SIC tesisleri metal arıtma sahalarında veya yakınında bulunabilmektedir. Bazı SIC üretim prosesleri metal üretim sahası ile tamamen entegre durumda olabilmektedir.

SIC şirketleri için önemli olan husus, münferit ihtisas kimyasalları pazarlarının ölçeğinin daha küçük olması, alma ölçütü olarak hizmetin öneminin daha fazla olması, şirketlerin şu andaki maksimum büyüklüğünün daha düşük olması ve ayrıca ihtisas şirketlerinin çeşitliliğinin fazla olmasıdır. Bu durum, ürünlerin daha fazla çeşitlilikte olmasının ve temel kimyasallara kıyasla ihtisas kimyasallarının uygulama alanının sonucunu temsil etmektedir [47, Dr Pflug, 2003].

1.2.3 Sektörün genel görünümü

SIC şirketler genel olarak niş pazarların geliştirilmesine odaklanmaktadır. Üretimin sınırlı sayıdaki müşteriye yoğunlaştığı bir sırada dış şokların daha ciddi yansımaları olacağı için, bu politika ile ilişkili ticari riskin daha yüksek olması muhtemeldir.

SIC sektörü genel olarak zorlayıcı bir görünüme sahiptir. İhtisas kimyasalları şirketleri, piyasanın en yüksekindeki fiyatları ödeyerek yapılan iktisapları finanse etmek amacıyla yüksek borçlanmalar yapmıştır. Ayrıca, ihtisas ürünlerinin pek çoğu üretim (ör. araştırma ve geliştirme giderleri ile laboratuvar masraflarındaki artış) ve hizmet maliyetlerindeki artışın sonucunda artık emtia ürünlerinden daha yüksek oranda kar getirmemektedir.

Bununla birlikte, şirketlerin işletme yapısında görülen son değişikliklerin ve ana faaliyet alanına odaklanılmasının şirketlere iç ve dış pazarlarda güçlü biçimde rekabet etme olanağını sağlaması beklenmektedir. Uluslararası ticaretin miktar ve değer bakımından artış kaydetmesi öngörülmektedir ve tüm dünyadaki refah artışının ise SIC maddelerine yönelik talebi yükselteceği tahmin edilmektedir.

Özellikle de elektronik ve batarya sektörleri gibi kısa ömürlü malları üreten sektörlerle hizmet veren SIC üreticileri müşteri talebine uyum sağlama baskısı ile karşı karşıyadır.

Batı Avrupa’da ihtisas kimyasallarının geliştirilmesine yönelik trendin, gelişmekte olan ülkelerde bulunan kimyasal üreticilerinden kaynaklanan doğrudan rekabetin önlenmesi amacıyla güçlenmesi beklenmektedir. Daha yüksek değere sahip niş pazarlara hizmet sunulmasına daha fazla önem verilecek olmakla birlikte, niş pazarlara ürün tedarik eden şirketlerin başarılı olabilmeleri için araştırma ve geliştirmeye (ArGe) daha fazla harcama yapmaları gerekecektir [46, Research and Markets, 2001].

1.2.4 Rekabet

Şirketlerin niş pazarlar geliştirme eğiliminde olması ve kendi rekabet avantajlarına odaklanması nedeniyle, İnorganik İhtisas Kimyasalları sektörü niteliği itibarıyla oldukça rekabetçi ve gizlidir.

Yakın zamana kadar, Asya’nın gücü düşük maliyetli dökme kimyasal üreticisi olmasından kaynaklanıyordu. Bununla birlikte, Asya’daki (özellikle Çin ve Hindistan) şirketler son birkaç yıl içinde kompleks ihtisas ürünlerinin imalinde çok daha verimli hale geldiler. Üstelik, Asya’daki şirketler Avrupalı şirketlerden çok daha hızlı büyümektedirler.

SIC sektöründeki rekabet genel olarak fiyatın aksine kaliteye dayalıdır (bu durum inorganik pigment sanayii için geçerli olmamakla birlikte) ve bundan dolayı döviz kurlarındaki (ör. EUR/USD) değişikliklerden daha az etkilenmektedir ve ihracat satışları bu tür değişiklikler genellikle ciddi oranda etkilenmemektedir.

İşçilik giderleri SIC sektöründe önemli bir etken olmakla birlikte, varlıklar ve müşterilere yakınlık daha fazla önemde sahip olabilir. Bunun doğru olması halinde ise, Avrupalı şirketler Asyalı rakiplerine göre dezavantajlı olmayabilirler.

1.3 SIC sektörünün temel çevre sorunları

SIC sektörü (bkz. Kısım 1.2) , herhangi bir maddenin herhangi bir ortama (hava, su, toprak) salınma ihtimalinin bulunduğu binlerce farklı kimyasalın üretiminin yapıldığı görece az ortak etkenlere sahip çok sayıda tesisten oluşmaktadır.

Buna rağmen, bir bütün olarak SIC sektörü için birkaç ortak genel çevre sorunu belirlenebilmektedir:

- **havaya partiküllerin yayılması** (başta toz ve ağır metalleri içeren toz olmak üzere)
- NO_x emisyonları
- **yüksek KOİ, ağır metal ve/veya tuz** (ör. klorürler, sülfatlar, nitratlar, karbonatlar, sülfidler, hipokloritler) **yüküne sahip atık sular**
- ağır metalleri içeren katı atıklar
- uçucu sıvı maddelerin buharları
- enerji tüketimi
- su tüketimi

Genel olarak, bu sorunlardan yalnızca bazıları ayrı ayrı SIC tesisleri ile ilgilidir.

SIC tesislerinde üretilmesi ve elleçlenmesi (aynı zamanda yayılması) muhtemel olan maddelerin devasa çeşitliliğinin kapsamında toksik veya kanserojen özelliklere sahip oldukça zarar bileşikler (ör. siyanürler, kadmiyum, kurşun, krom (VI), arsenik) de yer alabilmektedir. Ayrıca, SIC maddeleri arasında patlayıcılar da bulunmaktadır (bkz. Kısım 6.4). Dolayısıyla, sağlık ve güvenlik SIC maddelerinin üretimindeki en önemli sorun olabilmektedir.

2 YAYGIN OLARAK UYGULANAN PROSES VE TEKNİKLER

2.1 SIC üretim prosesinin genel nitelikleri

SIC üretim prosesleri oldukça çeşitli ve bazen çok karmaşık olmakla birlikte (ör. silikonlar), bunlar tipik olarak daha basit faaliyet (veya proses adımları) ve ekipmanların kombinasyonundan oluşmaktadır. Ortak faaliyet ve ekipmanların birleştirilmesi ve değiştirilmesi yoluyla, istenilen ihtisas ürününün imaline yönelik kimyasal proses oluşturulur. Ortak faaliyetlerden bazıları yatay MET-REF'lerin hazırlanması ile kabul edilmiştir (ör. soğutma sistemleri, dökme depolama, atık su ve atık gaz arıtma/yönetim sistemleri).

Bir kimyasal üretim prosesinin temel faaliyeti, gereken kimyasal tepkimelerden ve fiziksel değişikliklerden yararlanılarak hammaddelerin istenen ürün(ler)e dönüştürülmesidir. Bu durum tipik olarak aşağıda açıklanan ve Şekil 2.5'te şematik olarak gösterilen beş genel aşamayı gerekli kılmaktadır.

- **ham ve yardımcı malzeme tedariki, depolaması, elleçlemesi ve hazırlığı¹:** ham ve yardımcı malzemelerin tedariki, depolaması ve elleçlemesi, bunların hazırlanması (ör. tartma, karıştırma) ve bunların kimyasal tepkimenin/tepkimelerin meydana gelecek olduğu kaba/kaplara (ör. reaktör, fırın) doldurulması.
- **sentez/tepkime/kalsinasyon:** hammaddelerin çoğunlukla katalizör yardımıyla kimyasal tepkime ile ham ürüne dönüştürüldüğü her prosesin temelidir.
- **ürün ayrıştırma ve saflaştırması:** tepkimeden elde edilen ürün, istenen spesifikasyona ulaşacak şekilde diğer tepkime bileşenlerinden (ör. tepkimeye girmeyen hammaddeler, yan ürünler, katalizörler) ayrıştırılır (bazen birkaç adımda) ve saflaştırılır (bazen birkaç adımda).
- **ürün depolama ve elleçlemesi:** mamul ürünlerin depolanması, elleçlenmesi ve ihracı.
- **emisyonların azaltımı:** prosese entegre önlemler ile başa çıkılamayan kirleticileri içeren istenmeyen gazların, sıvıların ve katıların toplanması, yeniden kullanılması, arıtılması ve bertaraf edilmesi.

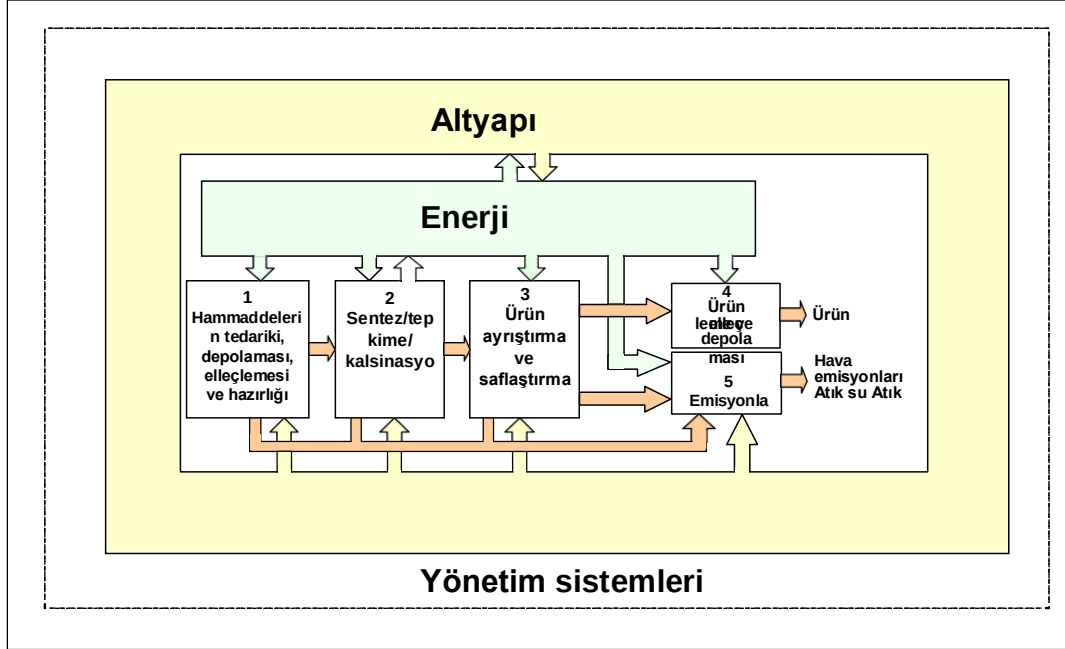
SIC sektöründe imal edilen maddelerin çevresel etkisini şekillendiren önemli etkenlerin hammaddelerin kalitesi ve saflığı olduğu hususunun vurgulanması önemlidir. Özellikle 'sentez/tepkime/kalsinasyon' ve 'emisyonların azaltımı' adımlarında üretilen artıkların SIC üretim prosesinde (veya SIC tesisinin yer aldığı endüstriyel sahadaki başka proseslerde) yeniden kullanılmasının/geri dönüştürülmesinin zaman zaman mümkün olduğu not edilmelidir. Bu konunun örneği, bu belgenin 6ncı Bölümünde ele alınan SIC maddeleri grubunda verilmektedir (ayrıca bkz. Şekil 3.1).

Yukarıda sayılan beş genel adımı aşağıdakiler tamamlamaktadır:

- proses adımlarını birbirine bağlayan kapsamlı bir **altyapı** (ör. soğutma sistemleri, vakum sistemleri, güvenlik sistemleri ve tesisleri)
- proseste kullanılması için buhar ve elektrik enerjisi üreten bir **enerji** sistemi ve (gerekirse) soğutma sistemi
- prosesin tüm senaryolarda (ör. normal işletim, acil durumlar) kontrolünü sağlayan bir **yönetim sistemi** Bu, tüm donanımı çalıştıran bir yazılım olarak görülebilir.

¹ Hazırlık kapsamında hammaddenin saflaştırması da yer alabilmektedir.

Bu belgede tüm SIC proseslerinin kapsamlı açıklaması yer almıyor olduğundan dolayı, proses adımlarının, saha altyapısının, enerjinin ve yönetim sistemlerinin genel ilkelerinin anlaşılması önemlidir. Bu temel öğeler sayesinde, herhangi bir SIC üretim prosesine, olası çevresel etkisine ve özellikle de emisyonların önlenmesi ve kontrolü ile ilgili olan uygun tekniklere ilişkin bir temel kavrayış elde edilebilmektedir. Buna bağlı olarak, bu bölümün aşağıdaki kısımlarında bu temellerin SIC üretimi bakımından geçerli olan ana özellikleri genel anlamda açıklanmaktadır. Kimyasal proses ve ekipmanların daha ayrıntılı tanımları, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry gibi standart okuma kitaplarında bulunabilir [1, Ullmann, 2001].



Şekil 2.1 SIC üretim prosesinin şematik temsili

2.2 Ortak proses adımları

SIC maddelerinin üretiminde kullanılan proseslerin büyük bölümü, sınırlı sayıda proses adımlarının kombinasyonundan oluşmaktadır (Tablo 2.1). Bu proses adımları ya SIC üretimi için kullanılan bir kimyasal tepkime türüyle ilgilidir ya da altı olası hal kombinasyonu (gaz-gaz, gaz-sıvı, gaz-katı, sıvı-sıvı, sıvı-katı, katı-katı) arasında fiziki olarak enerji ve malzeme aktarımı yapılmasını ele alır.

Tablo 2.1'de SIC maddelerinin üretiminde kullanılan ortak proses adımlarının olası çevresel etkisi sunulmaktadır.

Bu kısımda, SIC maddelerinin üretiminde bulunabilen tüm olası proses adımları sunulmamakta, bunun yerine bu belgenin ayrıntılı olarak hazırlanması çerçevesinde 'ortak' olarak değerlendirilmeleri ölçüsünde kullanılanlar yer almaktadır.

Ortak proses adı	Üretilen SIC maddeleri örneği						Olası çevresel etki				
	Pigmentler	Fosfor bileşikler	Silikonlar	Patlayıcılar	Siyanürler	Nikel tuzları	Tüketimler		Emisyonlar		
							Enerji	Su	Hava	Su	Atık
Hammaddelerin çözünmesi	X			X			X	X			X
Karıştırma	X						X		X		
Sentez/tepkime	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Kalsinasyon	X						X		X		
Yıkama	X		X	X		X		X		X	X
Kurutma	X			X	X	X	X		X	X	
Kuru öğütme/çekme	X						X		X		
Yaş öğütme	X						X	X		X	
Eleme					X		X		X		
Yoğuşturma		X	X				X		X	X	
Distilasyon		X	X				X		X	X	X
Buharlaştırma						X	X			X	
Filtrasyon					X	X					
Sulu ayrışım			X					X	X	X	
Özütleme						X					
Sıkıştırma					X		X		X		
Taneleme					X		X		X		
Briketleme					X		X		X		

Tablo 2.1: SIC maddelerinin üretiminde kullanılan ortak proses adımlarının olası çevresel etkisi

2.2.1 Hammaddelerin çözünmesi

Tanım

[1, Ullmann, 2001]

Bir SIC maddesinin imalinde kullanılan üretim prosesine bağlı olarak, katı hammaddelerin, çözünmeyen ve işlenecek olan bölümleri ayrıştırmak amacıyla, kimyasal değişikliğe uğratılmaksızın solüsyona yerleştirilmeleri gerekmektedir (ör. inorganik ihtisas pigmentlerinin ve SIC patlayıcılarının üretimi için). Bu işlem, katıların bir çözücü (genel olarak oda sıcaklığında ve atmosfer basıncında bulunan sıvılar - örneğin inorganik patlayıcıların üretimindeki su) içinde çözdürülmesi, askıya alınması, dağıtılması, emülsiyonlaştırılması, vs. ile gerçekleştirilmektedir. SIC maddelerinin üretimi ile ilgili olarak en çok kullanılan çözücü sudur.

Çözünme sırasında çözücü, çözdürülecek olan maddeye dağılma durumunu artırarak etki eder. Çözünme, çözdürülecek olan maddenin özgül yüzey alanına, kristalizasyon derecesine, çözücüye dağılma hızına ve sıcaklığa bağlı olan sonlu hızda ilerler. Çözünme hızı düşük olan bir madde, çoğunlukla eser miktarda çözünür olarak değerlendirilir. Çoğu çözünme süreci endotermiktir ve dolayısıyla sıcaklık artışı ile teşvik edilir.

Çevre sorunları

Enerji: çözünme işlemi sırasında enerji, ısı ya da kinetik enerji biçiminde kullanılabilir.

Su: SIC üretiminde hammaddelerin çözünmesi ile ilişkili olarak temel çevre sorunu temiz su kullanımıdır. Zaman zaman temiz suyun yerini alacak şekilde atık su kullanılabilmektedir.

Atık: hammaddelerin çözünmesi sonucunda atık ortaya çıkabilmektedir.

2.2.2 Karıştırma

Tanım

[1, Ullmann, 2001]

Karıştırma işlemleri, baskın bileşiğin toplam durumuna göre sınıflandırılabilir (yani gaz, sıvı, macun, katı-tanecikli). Sıvılar ile ilgili olarak karıştırma işlemine çoğunlukla 'karıştırma' olarak atıf yapılmakta ve macunlar ile ilgili olarak ise çoğunlukla 'yoğurma' ifadesi kullanılmaktadır.

Katılar ile ilgili olarak karıştırıcılardaki kaba karıştırma işlemi, proses hacmindeki malzemenin sürekli olarak hareket ettirilmesi yoluyla gerçekleştirilmektedir. Bitişik partiküllerin yer değiştirmesi mümkün olmalıdır. Karıştırılmakta olan tozların akışkanlığına bağlı olarak, bu işlem farklı mekanizmalar aracılığıyla ve çeşitli geometrilerde gerçekleştirilebilmektedir.

Piyasada bulunan çok sayıdaki karıştırıcı farklı başlıklar altında sınıflandırılabilir:

- tamburlar
- helezonlu karıştırıcılar
- kanatlı karıştırıcılar
- pnömatik karıştırıcılar
- silolu karıştırıcılar
- yüksek hızlı karıştırıcılar

Katı bileşiklerin karıştırılması, SIC pigmentlerinin üretimindeki önemli bir proses adımıdır.

Çevre sorunları

Hava: ince katı materyallerin (toz) karıştırılması sonucunda havaya yayılan toz açığa çıkabilir. Difüz emisyonların en aza düşürülmesi amacıyla karıştırma ekipmanları tamamen veya kısmen kapalı olabilir veya karıştırma ekipmanlarının üzerine toz yakalama sistemleri takılabilir. Havaya karışan emisyonların en aza düşürülmesi için, yakalanan toz azaltım sistemine (ör. torba filtre) yönlendirilebilir.

Enerji: karıştırma işlemlerinde enerji, ekipmanlara (ör. motorlar) güç vermek amacıyla kullanılır.

Gürültü: karıştırma işlemi, gürültü açığa çıkaran mekanik ekipmanların kullanılmasını gerektirmektedir.

2.2.3 Sentez/tepkime

Tanım

Sentez veya tepkime, hammaddelerin çoğunlukla üretim veriminin yükseltilmesi amacıyla katalizör yardımıyla gerçekleştirilen kimyasal tepkime (ör. çökeltme) ile ham ürüne dönüştürülüyor olmaları nedeniyle üretim prosesinin özüdür. Tepkime süreci reaktörde gerçekleşir (reaktör ve ilişkili çevre sorunları hakkındaki açıklama için bkz. Kısım 2.6.1) Sentez/tepkime ve kalsinasyon proses adımına bir SIC maddesinin üretiminde mutlaka gerek duyulmaktadır.

Çevre sorunları

Hava: sentez/tepkime işlemlerinden dolayı havaya yayılan emisyonlar söz konusu olabilmektedir. VOC veya toz emisyonları açığa çıkabilmektedir.

Su: sentez/tepkime işlemlerinden dolayı atık su açığa çıkabilmektedir.

Enerji: reaktörün ısıtılması veya soğutulması için tepkimede enerji kullanımı gerekebilmektedir.

Kaynak: tepkimenin desteklenmesi ve daha yüksek üretim veriminin elde edilmesi için sıklıkla katalizöre gereksinim duyulmaktadır.

Atıklar: sentez-tepkime sonucunda artıklar açığa çıkabilmektedir (ör. katalizör artıkları, tepkimeyen ürünler).

Güvenlik: güvenlik, özellikle de tehlikeli bileşiklerin kullanılmasının gerektiği işlemlerde sentez/tepkimede göz önüne alınması gereken bir sorundur. Özellikle Seveso II Yönergesinin (Yönerge 96/82/EC) hükümlerinin karşılanması amacıyla spesifik önlemler gerekebilmektedir.

2.2.4 Kalsinasyon

Tanım

Kalsinasyon, kimyasal bileşiklerin çözündürülmesi için ısıya gereksinim duyan bir endotermik prosestir. Kalsinasyon proses adımı bazı inorganik ihtisas pigmentlerinin üretiminde kullanılmaktadır (bkz. Kısım 6.1.2.1.2).

Tutuşturma prosesleri, ham malzemenin egzotermik oksidasyonunu veya ‘yanmasını’ gerektirmektedir. Kavurma proseslerinde, fırın yükünde istenilen kimyasal tepkimelerin elde edilmesi amacıyla yüksek ısılardan ve kontrollü fırın atmosferinden yararlanılır; kavurma tepkimeleri endotermik veya egzotermik olabilmektedir. Pek çok fırın teknolojisi mevcut olmakla birlikte, mevcut endüstriyel uygulamada bu işlemler bakımından döner fırın ve akışkan yataklı reaktör öne çıkmaktadır.

Döner fırın, yükün içinden kesintisiz olarak geçtiği eğimli ve dönen bir silindirik reaktördür. Kalsinasyon amacıyla kullanılan akışkan yataklı reaktörde ise, başlangıçta durağan olan katı partiküllü yatak, akışkanın hacimsel debisi belirli bir sınır değerini aşar aşmaz yukarıda yöndeki gaz akışı ile ‘sıvılaştırılmış’ hale getirilmektedir.

Çevre sorunları

Hava: kalsinasyon prosesinde; CO₂, SO_x, NO_x, VOC’ler ve partiküller (toz) gibi bazı ayrıştırma ürünleri havaya yayılabilmektedir.

Toz, pigmentlerin kalsinasyonuna bağlı olarak yayılmaktadır ve azaltılması gerekmektedir. Litopon pigmentlerin kalsinasyonu sırasında kükürt dioksit serbest kalır ve azaltılması gerekmektedir.

Enerji: kalsinasyon işlemi enerji tüketimini gerekli kılmaktadır.

2.2.5 Yıkama**Tanım**

Yıkama, örnek olarak çoğunlukla SIC pigmentlerinin üretiminden kaynaklanan çözünebilir yan ürünlerin (ör. tuzlar) giderilmesi (bkz. Kısım 6.1.2.2) için kullanılır ve sıklıkla sentez/tepkime ve kalsinasyon adımının ardından uygulanır. SIC maddelerinin üretiminde yıkama çoğunlukla su ile yapılır (SIC patlayıcıların üretiminde olduğu gibi, organik safsızlıkların en aza düşürülmesi amacıyla zaman zaman organik çözücüler ilave edilebilmektedir – bkz. Kısım 6.4.2.5)

Çevre sorunları

Su: kullanılan suyun miktarı sorun teşkil etmektedir. Atık sular genellikle yüksek oranda yan ürünlerle (ör. tuzlar) yüklüdür.

2.2.6 Kurutma**Tanım**

[1, Ullmann, 2001]

Kurutma terimi, sıvının buharlaştırılması ve buharın giderilmesi yoluyla uçucu sıvıların katı maddelerden ayrıştırılmasını ifade eder. SIC üretiminde giderilmesi gereken sıvı çoğunlukla sudur, ancak alkol veya aseton gibi bir çözücü ya da bu çözücülerin karışımı da olabilmektedir.

Sıvıların buharlaştırılması için ısı temini gerekmektedir. Kurutulması gereken ürün ifadesi ise nemli katıyı (ör. nemli siyanür kristalleri) veya salt katıyı ifade eder. Gereken ısıyı taşıyan maddeye ise kurutma maddesi adı verilir. Bu madde; hava, inert gaz veya kızgın buhar olabilir. Isı aynı zamanda radyasyon, kızgın yüzey veya mikrodalgalar ile de temin edilebilmektedir.

Kurutucu tiplerinin çok fazla sayıda olması durumu, katının kurutma sırasında sergilediği farklı davranışın, özel ürün gereksinimlerinin ve birçok ekonomik etkenin bir sonucudur.

SIC sektöründe kullanılan başlıca kurutucu tipleri şunlardır:

- püskürtmeli kurutucular
- akışkan yataklı kurutucular
- döner kurutucular
- sabit tepsili kurutucular (oda kurutucular) Güvenlik sorunlarının püskürtmeli, akışkan yataklı veya döner kurutucuların kullanımına izin vermiyor olması nedeniyle, SIC patlayıcıların üretiminde sabit tepsili kurutucular kullanılmaktadır (bkz. Kısım 6.4.2.6).

Kurutma süreci partiküllerin bir araya gelmesine yol açabileceğinden dolayı, gereken incelikteki partikül büyüklüğünün elde edilebilmesi için daha sonra bir öğütme işleminin gerçekleştirilmesi gerekebilir (ör. inorganik ihtisas pigmentlerinin üretiminde veya çözünebilir inorganik nikel tuzlarının üretiminde).

Kurutma işlemi, SIC maddelerinin üretiminde çok fazla kullanılmaktadır (ör. inorganik ihtisas pigmentleri, SIC patlayıcılar, siyanürler, çözünebilir inorganik nikel tuzları)

Çevre sorunları

Hava: kurutma prosesleri potansiyel toz ve VOC emisyonu kaynağıdır.

Enerji: ısı temini için enerji tüketimi gerekmektedir (elektrik veya buhar).

Su: kurutma işleminde atık su açığa çıkabilmektedir.

2.2.7 Boyut küçültme ve ayrıştırma işlemleri

Ufalama olarak da bilinen boyut küçültme işlemi, katıların, kümeleşme durumu değişmeksizin mekanik olarak daha küçük partiküller halinde kırılması olarak tanımlanır. Sıvıların atomizasyonu veya gazın baloncuklar halinde ayrıştırılması gibi prosesler burada değerlendirmeye alınmamaktadır. Boyut küçültmenin SIC sektöründeki asıl amacı, belirtilen partikül büyüklüğü dağılımının veya özgül yüzey alanının elde edilmesidir.

Boyut küçültme ekipmanları, örnekleri aşağıda verilen yardımcı gereçler olmaksızın işletilemezler:

- bunkerler
- besleyiciler
- besleme kontrolü ve aktarma ekipmanları
- vantilatörler
- borular
- klasifikatörler
- toz separatörleri.

Kısım 2.2.7.1, 2.2.7.2 ve 2.2.7.3'te SIC maddelerinin üretiminde yararlanılan başlıca boyut küçültme işlemleri ile bunların çevresel etkileri sunulmaktadır.

2.2.7.1 Kuru öğütme/çekme

Tanım

Kuru öğütme/çekme prosesinde malzemeler, sıvı kullanılmaksızın ve çubuklar, toplar veya çakıl ile ya da otojenik olarak malzemenin kendisi ile ince toz veya küçük partiküller haline getirilir. Müteakip prosesin kuru proses olması veya maddenin suya ya da diğer sıvılara karşı duyarlı olması halinde, kuru öğütme/çekmeden yararlanılır. İş güvenliği bağlamında ise, patlama riskine karşı dikkatli olunmalıdır (toz patlaması).

Kuru öğütme/çekme işleminden örnek olarak inorganik ihtisas pigmentlerinin üretiminde yararlanılmaktadır (bkz. Kısım 6.1.2 ve Şekil 2.1).

Çevre sorunları

Hava: kuru öğütme/çekme prosesleri potansiyel toz emisyonu kaynağıdır. Toz (özellikle de ağır metalleri içeren toz) örneğin SIC pigmentlerinin üretiminde açığa çıkar ve azaltılması gereklidir (bkz. Şekil 6.2).

Enerji: motorlara güç vermek amacıyla elektrik enerjisi tüketilmektedir.

Gürültü: kuru öğütme/çekme işlemi, gürültü açığa çıkaran mekanik ekipmanların kullanılmasını gerektirmektedir.

Güvenlik: kuru öğütme/çekme patlama (toz patlaması, bkz. 6.3.4.16) riskini doğurabilmektedir.

2.2.7.2 Yaş öğütme

Tanım

[1, Ullmann, 2001]

Yaş öğütme/çekme süreci, sıvıda asılı durumdaki katıların ufalanması (malzemelerin ince toza veya küçük partiküllere indirgenmesi) olarak tanımlanır. Bu tekniğin kullanılmasının gerektiren başlıca nedenler şunlardır:

- beslenen malzemenin zaten asılı durumda olması
- asılı durumda ürün elde edilmesinin istenmesi
- beslenen malzemenin ince öğütülmesinin gerekmesi ve topaklanmaya eğilimli olması
- malzemenin toksik olması.

Yaş öğütme/çekme işleminde, topakların kırılması yoluyla katı partiküllerin gerçek anlamda ufalanması ve ayrı ayrı partiküllerin dağılımı bir araya getirilmektedir. Bazı makinelerin asıl amacı ufalama işlemi iken, diğerlerinin temel işlevi topakların dağıtılmasıdır.

Kırıcılar, darbeli değirmenler ve jet değirmenleri hariç olmak üzere, ufalama cihazları yaş çekmede kullanılmaktadır. Bu cihazlar esas olarak düşükten orta viskozite süspansiyonlarına doğru çalışırlar. Bununla birlikte, silindirli ve yüksek sıkıştırılmalı silindirli değirmenler yalnızca %20 veya daha altındaki nem düzeylerinde kullanılabilirler, ancak bazı silindirli değirmenler yaş öğütmede kullanılmaktadır. Szego değirmeni, makaralı kasa, karıştırılmalı bilyeli değirmen, boncuklu değirmen ve diskli değirmen özel olarak yaş öğütme için tasarlanmıştır.

Yaş öğütme işleminden örnek olarak inorganik ihtisas pigmentlerinin üretiminde yararlanılmaktadır (bkz. Kısım 6.1.2 ve Şekil 2.1).

Çevre sorunları

Enerji: yaş öğütme işlemlerinde enerji, ekipmanlara (ör. motorlar) güç vermek amacıyla kullanılır.

Su: yaş öğütme işleminde kullanılan akışkan genellikle sudur. Yaş öğütme işlemlerinde atık su açığa çıkar.

Gürültü: yaş öğütme işlemi, gürültü açığa çıkaran mekanik ekipmanların kullanılmasını gerektirmektedir.

2.2.7.3 Eleme

Tanım

Bu işlem, partikül malzemenin daha ufak hale getirilmesi amacıyla bir elekte bulunan belirli standarttaki ebada sahip açıklıklardan geçirilmesi yoluyla gerçekleştirilir. Farklı tipte eleme işlemleri vardır:

- cazibeli eleme
- mekanik eleme
- vakumlu eleme
- havalı tasnif.

Eleme işleminden örnek olarak siyanürlerin üretiminde yararlanılmaktadır (bkz. Kısım 6.5.2.9).

Çevre sorunları

Hava: eleme prosesleri potansiyel toz emisyonu kaynağıdır.

Enerji: eleme işlemlerinde enerji, ekipmanlara (ör. motorlar) güç vermek amacıyla kullanılır.

2.2.8 Yoğuşturma

Tanım

Gazlı karışımlardan elde edilen bileşikler ayrımsal yoğuşturma ile sıvılar (veya katılar) halinde ayrıştırılabilmektedir. İstenilen ürün artık gaz ya da yoğuşma suyu olabilir. Sıcaklık, yoğuşan maddelerin tikel basıncı ve bunların buhar basıncı birbiriyle bağlantılıdır. Yoğuşan maddeler ile birlikte inertlerin mevcut olduğu durumda, sıcaklık ne olursa olsun yoğuşan maddelerin %100 oranında geri kazanılmaları mümkün değildir. Ürünlerin atık su veya atık gaz akımlarından ayrıştırılması için yoğuşturmadan yararlanılabilmektedir ve bu durum çoğunlukla kıymetli hammaddenin veya çözücünün üretim prosesine geri kazanılmasına olanak tanımaktadır. Uçucu türlerin yoğuşturması, hava kirleticilerin emisyonunu en aza düşürmek için de kullanılmaktadır, ancak arzulanan düşük emisyonların elde edilebilmesi amacıyla kriyojenik yoğuşmadan yararlanılması gereklidir.

Yoğuşturma işlemlerinden örnek olarak silikonların (bkz. Kısım 6.3.2.6) ve fosfor bileşiklerinin (bkz. Kısım 6.2.2.2, Şekil 6.10 ve Şekil 6.11) üretiminde yararlanılmaktadır.

Çevre sorunları

Hava: yoğuşturulmayan artık bileşiklerin havaya salınması muhtemeldir.

Su: ürünün artık gaz olması durumunda, yoğuşturma işlemi ile atık su açığa çıkar. Soğutma suyu kullanılabilir.

Enerji: yoğuşturma işlemlerinde ciddi miktarlarda enerji gerekebilmektedir. Atıklar:

yoğuşma artığı atık madde olabilir.

2.2.9 Distilasyon

Tanım

Distilasyon, sıvıların kendi kaynama noktalarındaki farklılıklar ile ayrıştırıldığı en önemli endüstriyel yöntemdir. Distilasyonda bir sıvının kısmi buharlaştırılması aşamasının ardından buhar yoğuşturulur. Bu sayede, başlangıç karışımı (beslenen malzeme) farklı bileşiklere sahip iki damıtık maddeye ayrılır: daha uçucu olan bileşiklerde zenginleştirilen yoğuşuk buhar (yoğuşuk madde veya distilat) ve geride uçucu maddelerden arındırılmış olarak kalan sıvı (distilant). Distilasyon, aşağıdakilere göre alt kategorilere ayrılabilir:

- işletim kipi (kesiksiz veya kesikli)
- işletme basıncı (vakum, atmosferik veya basınçlı)
- distilasyon aşamalarının sayısı (tek veya çok aşamalı)
- inert gazların verilmesi
- ayrıştırmaya yardımcı olmaları için ilave bileşiklerin kullanılması (eşkaynar veya özütlemeli distilasyon)

Basit distilasyon ile yalnızca sınırlı sayıda ayrıştırma problemi çözülebilmektedir ve benzer kaynama noktalarına sahip bileşikler içeren hammaddeler için uygun değildir. Çok aşamalı distilasyon işleminden örnek olarak silikonların üretiminde yararlanılmaktadır (bkz. Kısım 6.3.2.6).

Sıvı ve buhar evrelerinin temas yüzey alanının artırılması yoluyla daha yüksek verim elde edilebilir. Buhar ve sıvı akışlarının çoklu aşamalarda yinelenen karşıt akım teması sayesinde, rektifikasyon kolonları yoğun kütle transferi sağlamaktadır. Rektifikasyon kolonları levha veya paket tasarıma sahiptir ve 100'den fazla distilasyon adımını içerebilmektedir. Dahili yapı, sürekli rejenere edilen büyük kütle transferi temas yüzeyini oluşturur. Kütle transferi temas yüzeyi, sütun salmastrasının tamamen yaş olması sağlanarak azamiye çıkarılır. Beslenen maddenin buharlaştırılması için damıtma kulesinin altında ısıya gerek varken, kulenin tepesinde yoğunlaştırma enerjisine gereksinim duyulmaktadır. Yoğunlaştırma enerjisi sıklıkla soğutkan sıvı veya havaya aktarılır ve bu sayede enerji geri kazanımı için fırsat elde edilebilir.

Çevre sorunları

Damıtma kuleleri emisyonlara üç şekilde katkı yapabilmektedir:

- safsızlıkların üründe kalmalarına izin vererek
- aşırı sıcaklığa bağlı olarak damıtma mekanizmasında polimer oluşumu yoluyla
- yetersiz yoğunlaştırma nedeniyle.

Hava: damıtma kaynaklı çıkış gazları buhar ya da hapsolmuş damlacıklar/buğu biçiminde uçucu materyal içerebilir, ancak bunlar ilave yoğunlaştırma bölümlerinin kullanılması ile azaltılabilirler. Yoğuşmayan maddeler (ör. oksijen, azot, karbondioksit, düşük kaynama noktalı organik bileşikler) genellikle kendi yoğuşma sıcaklıklarına kadar soğutulmazlar ve yoğunlaştırucudan çıkarlar. Damıtma kaynaklı emisyon noktaları tipik olarak şunlardır: yoğunlaştırucu, toplayıcı, sıcak su depoları, buharlı hava ejektörleri, vakum pompaları ve basınç tahliye vanaları. Distilasyon işleminden yayılan gazların toplam hacmi şunlara bağlıdır: kuledeki hava kaçakları (düşük basınca ve yüksek boyuta bağlı olarak artar); inert taşıyıcı gazın hacmi; beslenen maddede çözünen gazlar; yoğunlaştırucunun veya diğer geri kazanım ekipmanlarının verimi/işletimi; ve organik bileşenlerin fiziksel özellikleri.

Su: bileşiklerin kaynama noktasına bağlı olarak, sulu dip artıklarından veya yoğunlaştırma sonrasında tepeden atık su açığa çıkabilir. Deşarjlar distilasyon prosesinin ve faz ayrımının verimine göre değişmektedir (tercihen tepedeki atık suyun fraksiyonlara ayrılmış olarak yoğuşması ve dip artıklarının sıyrılması).

Atıklar: yüksek yoğunluktaki damıtma mekanizması dip kalıntıları, geri kazanım olanağının bulunmaması halinde sıklıkla yakılırlar.

Enerji: hem sıvı evresinin buharlaştırılması için gereken ısıнын temini hem de buharın kulenin tepesinde yoğunlaştırılması için gereken soğutkanın temini çok yüksek miktarda enerji tüketimine yol açabilmektedir. Kesikli damıtmadan yararlanılması halinde, toplam enerji kullanımı endüstriyel uygulamadaki geri akış-zaman politikalarının optimum seçimi sayesinde en aza düşürülebilmektedir.

2.2.10 Buharlaştırma

Tanım

[1, Ullmann, 2001]

Çözücünden ve çözünmüş katı maddeden oluşan çözeltiler, çözücünün buharlaştırılması suretiyle basit termal ayrıştırmaya tabi tutularak arta kalan katı yoğunlaştırılabilir. Bu, çoğu katı bileşiğin küçük buhar basıncının sonucudur. Bu yöntem, tuzlar (ör. inorganik nikel tuzları) ve benzerleri gibi pek çok ortak malzemenin geri kazanımında önemli rol oynar. Buharlaştırma ayrıca saf çözücünün ayrıştırılması ve geri kazanılması amacına da hizmet etmektedir. Emülsiyonların ve süspansiyonların konsantre hale getirilmesinde de buhar kullanılabilir. ‘Buharlaştırma’ terimi genellikle asıl amacın çözücünün geri kazanılması olduğu durumlarda kullanılır ve ‘buharlaştırma’ terimi ise katının ayrıştırılmasının ve yoğunluğunun artırılmasının istendiği durumda kullanılır.

Buharlaştırma tesislerinin projelendirilmesinde ve özellikle de ekipmanların seçilmesi ve tasarlanmasında bir dizi hususun dikkatli olarak değerlendirilmesi gereklidir: bunlar arasında başlıca olarak işlenen malzemelerin işletimdeki davranışı yer alır ve bu duruma örnek olarak bırakıntı oluşturma veya ısıtma yüzeylerinde cüruf oluşturma eğilimi veya ısı kararlılığına sahip olmayan ürünlerin kalma süresi gösterilebilir.

Basit tek aşamalı buharlaştırıcılar, ısı verimlerinin düşük olması nedeniyle nadiren kullanılırlar. Bunların uygulama alanı düşük kapasiteli sistemlerle veya ürünün ısı duyarlılığı nedeniyle kısa çözelti kalma sürelerini gerektirdiği sistemlerle sınırlıdır.

Çok aşamalı buharlaştırma (veya kaskat buharlaştırma) etkili bir buhar tüketimi azaltma vasıtasıdır. Bir dizi buharlaştırıcı aşaması, bir aşamada üretilen çözücü buharlarının sonraki aşamada ısıtma ortamı görevini yerine getirdiği bir şekilde bir birine bağlanırlar. Ayrıca, yalnızca en son aşamada üretilen buharlar soğutma ortamı ile yoğunlaştırulmalı ve böylelikle soğutma suyu kullanımı azaltılmalıdır.

Buharlı rekompresyon buharlaştırması bir ısı pompalama tekniğidir. Buharlaştırıcı buharının ayırma odasından çıkan çözücü buharının bir bölümü veya tamamı daha yüksek basınçlı olarak sıkıştırılır ve aynı buharlaştırıcının buhar bölmesinde yoğunlaştırulur. Çoğu durumda bu işleme düzeni, üç ila beş aşamaya sahip olan çok aşamalı buharlaştırıcı sistemleri ile gerçekleştirilebilen spesifik ısıtma buharı verimlerini elde eder.

Çevre sorunları

Hava: buharlaştırma, hava emisyonlarının potansiyel kaynağıdır.

Su: buharların yoğunlaştırılması halinde buharlaştırma işlemlerinde atık sular açığa çıkabilmektedir.

Enerji: buharlaştırma işlemlerinde enerji tüketimi oldukça yüksek düzeye ulaşabilmektedir.

2.2.11 Katı-sıvı ve katı-gaz ayrıştırıcıları

Tanım

Katı-gaz ve katı-sıvı ayrıştırıcıları, SIC ürününün son aşamasında ve havaya salınan Partikül Maddelerin emisyonlarının en aza düşürülmesinde endüstriyel öneme sahiptir. Ürün aprelemesi uygulamalarının arasında heterojen katalizörlerin ürün aklından ayrıştırılmasını veya katı ürünlerin yan ürünlerin veya ara maddelerin ayrıştırılmasını içermektedir.

Başlıca katı-gaz ayrıştırma teknikleri şunlardır:

- siklonlar
- kumaş filtreler
- seramik filtreler
- elektrostatik çöktürücüler (ESP)
- yıkama kuleleri.

Ana katı-sıvı ayrıştırma teknikleri şunlardır:

- santrifüjleme
- filtrasyon
- sedimantasyon ve durultma
- kurutma (bkz. Kısım 2.2.6).

Tekniğin seçimi aşağıdakilere bağlıdır:

- partiküllerin ve taşıyıcı akımın özellikleri
- sıcaklık ve basınç gibi proses faktörleri
- taşıyıcı akımın hacmi ve işlemde geçirilecek olan partiküllerin yoğunluğu
- hangi akımın 'ürün' ve hangisinin 'atık' olduğu
- taban alanı ve üst boşluk gibi operasyonel etkenler
- ekonomik faktörler (yatırım ve işletme maliyetleri).

Çevre sorunları

Hava: nihai ürünün gaz olmaması durumunda, katı-gaz ayrıştırmasında yukarıda belirtilen teknikler kullanıldığı zaman (ör. kumaş filtreler, ESP) havaya emisyonlar yayılır.

Atıklar: Çoğunlukla düşük kademe uygulamaları ilgilendiriyor olmakla birlikte, ayrıştırma cihazlarının topladıkları katıların yeniden kullanımı sıklıkla mümkün olmaktadır.

2.2.12 Sulu Ayırışım

[1, Ullmann, 2001]

Tanım

Bileşiklerin sulu ayırışımı, çoğunlukla hidroksil işlevinin kullanılmasının sonucudur ve en fazla ayrılan X grubunun giderilmesi ile ilişkilidir:



Sudaki tepkime çoğunlukla H^+ and OH^- iyonları ile katalizlenir.

Sulu ayırışım adımından örnek olarak silikonların üretiminde yararlanılmaktadır (bkz. Kısım 6.3.2.7).

Çevre sorunları

Hava: sulu ayırışım, çıkış gazlarını (örnek olarak silikonların üretiminde, bkz. Kısım 6.3.3.2) açığa çıkarabilmektedir.

Su: sulu ayırışım işlemlerinde (örnek olarak silikonların üretiminde, bkz. Kısım 6.3.3.3) atık su üretilebilmektedir. Sulu ayırışım işleminde su tüketilir.

2.2.13 Özütleme

Tanım

Özütleme, kimya sektöründe kullanılan en önemli sıvı-sıvı ayırıştırma prosesidir. Çoğunlukla, ayırıştırma yöntemlerinin veya doğrudan distilasyonun etkisiz ya da çok pahalı olduğu durumlarda kullanılır. Tipik kullanımları arasında aşağıdakiler bulunur:

- benzer kaynama noktalarına sahip bileşikler ayırıştırma
- yüksek kaynama noktasına sahip maddeleri sulu çözeltilerden ayırıştırma
- yüksek kaynama noktasına sahip karışımları ayırıştırma
- ısıya duyarlı bileşikler ayırıştırma
- eşkaynar karışımları ayırıştırma (ör. sulu ortamdan asetik asit özütleme)
- atık su akışlarının en aza düşürülmesi için kirleticileri ayırıştırma

İstenilen maddenin/maddelerin çözeltilerden özütlenmesi amacıyla, karışmayan bir özütleme çözücüsü çözeltilere eklenir. Besleme akışı ile çözücü arasındaki temas - özütleme olarak adlandırılan - sırasında hedef madde(ler), başlangıç çözeltilerinden çözücüye aktarılırlar. Genel olarak, istenilen madde daha sonra distilasyon marifetiyle çözücünden ayrıştırılır ve çözücü geri dönüştürülür. Bazen, distilasyon ile birlikte çözücünün seçimli eyleminden yararlanılır (özütlemeli distilasyon veya eşkaynar distilasyon). Özütleme cihazı olarak farklı tiplerdeki karıştırıcı-çökelticiler, santrifüjlü özütleyiciler ve kuleler kullanılır.

Özütleme işleminden örnek olarak inorganik nikel tuzlarının üretiminde yararlanılmaktadır.

Çevre sorunları

Su: özütleme maddesi (arıntı) genellikle yalnızca az miktarda atık su üretilerek geri dönüştürülür. Çözücü olarak suyun kullanılması durumunda, yüksek yoğunluklu atık bileşenleri ayrıştırıldıktan sonra biyolojik olarak arıtılabilir. Diğer özütleme maddelerinin yakılması gerekli olabilmektedir.

2.3 Ham ve yardımcı malzemelerin ve mamul ürünlerin depolanması ve elleçlenmesi

Rutin faaliyetler, planlanmamış etkinlikler veya kazalar sırasında ham ve yardımcı malzemelerin, mamul ürünlerin ve atıkların depolamasından emisyonlar yayılabilir. Üretim prosesinde kullanılan maddelerin gazlar, sıvılar veya katılar olarak depolanmaları mümkündür ve depolama işlemi, örnek olarak, küçük çuvallar, torbalar, variller, Dökme Ara Madde Konteynırları (IBC) veya tanklar biçiminde olabilmektedir. Katılar, toz emisyonlarının (ör. silikonların üretiminde) yayılmasını veya higroskopik materyallerin (ör. demir sülfat, alüminyum sülfat, klorür tuzları, siyanürler) yoğunlaşmasını engellemek veya bir maddenin kritik kütlelerinin aşılması nedeniyle oluşan beklenmedik tepkimelerden kaçınmak (ör. amonyum nitrat, demir (II) oksit, aktif karbon) amacıyla önlemlerin alındığı stok sahalarında dahi dökme halde depolanabilirler. Materyallerin depolama kapların veya depolama kaplarından aktarılmaları sırasında da emisyonlar açığa çıkabilir.

Üretim prosesi ekipmanlarının bir parçası olarak, depolama işlemi aşırı basınçlanma, kaçak ve ekipman arızası risklerine açıktır. Arıza durumlarının ve bunlara ilişkin hafifletme önlemlerinin yapılandırılmış değerlendirilmesini sağlamak adına depolama ve elleçleme tesislerinde tehlike ve işletilebilirlik çalışmaları (HAZOP) yürütülür. HAZOP metodolojisi ile gerçekleştirilen risk analizlerinden SIC patlayıcıların üretiminde yoğun biçimde yararlanılmaktadır. Ayrıntılı depo tasarımı; maddenin niteliğine, depolanan miktarına ve çevresel alıcılara yakınlığına bağlıdır. Aktarma kaplarının yüklenmesi (demir veya karayolu tankerleri veya gemiler) ve bunların nakli ile varış yerinde boşaltılması ile ilgili gereksinimi karşılıyor olmaları nedeniyle, büyük ve entegre kimyasal üretimi sahalarında sızıntı riskleri daha düşük olabilmektedir. Bununla birlikte, bu sahalarda çoğunlukla kimyasalların uzun pompa ağlarından pompalanması gerekmektedir ve bu ise uzak mesafeli boru geçişlerindeki arıza risklerini beraberinde getirmektedir.

Depolama ile ilgili olarak, tüm sektörde ve özellikle de SIC sektöründe emisyonların önlenmesine yönelik pek çok teknik yaygın biçimlerde kullanılmaktadır. Farklı MET-REF'ler kapsamında tekraren açıklama yapılması yerine, bunlar, bu belge ile birlikte okunması gereken bu iki MET-REF'te yer almaktadırlar: 'Depolama Emisyonları' hakkındaki yatay MET-REF [8, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003] ve 'Kimya Sektöründe Atık Su ve Atık Gaz Arıtması/Yönetim Sistemleri' hakkındaki [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003] yatay MET-REF kapsamında büyük oranda ele alınmaktadırlar.

2.4 Emisyonların önlenmesi ve azaltılması için prosese entegre önlemler

[21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003]

Gelişmiş çevre koruması artık boru sonu yöntemlerden proses entegre veya üretime entegre önlemlere daha fazla oranda geçiş yapmaktadır. Prosese entegre önlemler, hem yeni hem de mevcut tesislerde önemli çevresel iyileştirme kaynağını oluşturmaktadır. Bunlar, atıkların (geniş anlamıyla atık gazı, atık suyu, atıkları, ısıyı, titreşimi ve gürültüyü içeriyor olarak anlaşılan) üretimini atıklar salınmadan (havaya, suya veya toprağa) öncede kaynağında müdahale yöntemiyle azaltma - ve hatta ortadan kaldırma - amacını taşırlar. Bu 'proses iyileştirmeleri' sıklıkla ilave arıtma önlemlerinin masraflarının azaltılmasına yardımcı olurlar ve ayrıca üretim verimini yükselterek ve/veya hammadde girdisini düşürerek ekonomik verimi artırılırlar. Bertaraf giderleri ve boru sonu arıtma işlemlerinin sınırlandırılması, prosese entegre önlemlere yönelik bu

geçiş etkileyebilmektedir. Emisyonların önlenmesi ve böylelikle prosese entegre önlemlerin uygulama alınması giderek daha fazla önem kazanıyor olmakla birlikte, boru sonu teknikleri, özellikle de prosese entegre önlemlerin mevcut üretim bakımından yapılabilir olmadığı durumlarda çevreye yönelik emisyonların kontrolündeki zorunlu unsurlar olmayı sürdürecektir.

Sağlıklı bir prosese entegre çevre koruması kapsamında, artıkların önlenmesi, azaltılması ve geri dönüştürülmesi için mümkün olan bütün fiziksel, kimyasal, biyolojik ve mühendislik tekniklerinden yararlanılmaktadır. Örnekleri aşağıdaki gibidir:

- yeni sentez yolları
- daha saf veya farklı hammaddelerin ve proses maddelerinin kullanımı
- daha saf veya farklı yakıtların kullanımı
- proses adımlarının optimizasyonu
- geliştirilmiş fabrika teknolojisi, proses kontrolü ve tepkime dizilimleri
- prosese teknik uyarlamalar
- katalizör ve/veya çözücülerin iyileştirilmiş kullanımı
- yardımcı maddelerin geri dönüştürülmesi (ör. yıkama/durulama suyu, inert gazlar, çözücüler, katalizörler)
- artıkların proses esnasında hemen geri dönüştürülmesi
- artıkların diğer üretimlerin hammaddesi olarak kullanılması (tesis içinde ve/veya dışında ürün entegrasyonu)
- artıkların enerji üretiminde kullanımı.

Mevcut SIC tesislerindeki sentezlere yönelik tamamen yeni yolların geliştirilmesi - çoğunlukla ekonomik nedenlerle - istisna olarak kalacak ve yüksek ekonomik değeri olan ürünlerle sınırlı olacaktır. Pratikte ise, üretime entegre çevre koruması, zamanla kaydedilen pek çok münferit - ve hatta küçük - gelişmelerin toplamı halinde sürekli gelişimini sürdürecektir.

2.5 Emisyon azaltma sistemleri

2.5.1 Genel açıklama

[21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003] [18, Avrupa EKÖK Bürosu, 2004]

Emisyonları azaltma sistemleri (boru sonu sistemleri) prosese entegre önlemler ile başa çıkılamayan kirleticileri içeren istenmeyen sıvıların, gazların ve katıların toplanmasını, yeniden kullanılmasını, arıtılması ve bertaraf edilmesini olanaklı kılan sistemlerdir (bkz. Kısım 2.4).

Atık sularla ilgili olarak SIC sektöründe kullanılan azaltım sistemleri, birbirinden ayrılmış atık su akışlarının ön arıtımını veya son arıtımını ve aynı zamanda toplanan atık suların alıcı suya deşarj edilmeden önce merkezi olarak arıtımını kapsamaktadır. Birbirinden ayrılmış atık su akışlarının ön arıtımı, atık su arıtma tesisinin (sahada veya saha dışında yer alan) korunması için gerekli olabilmektedir.

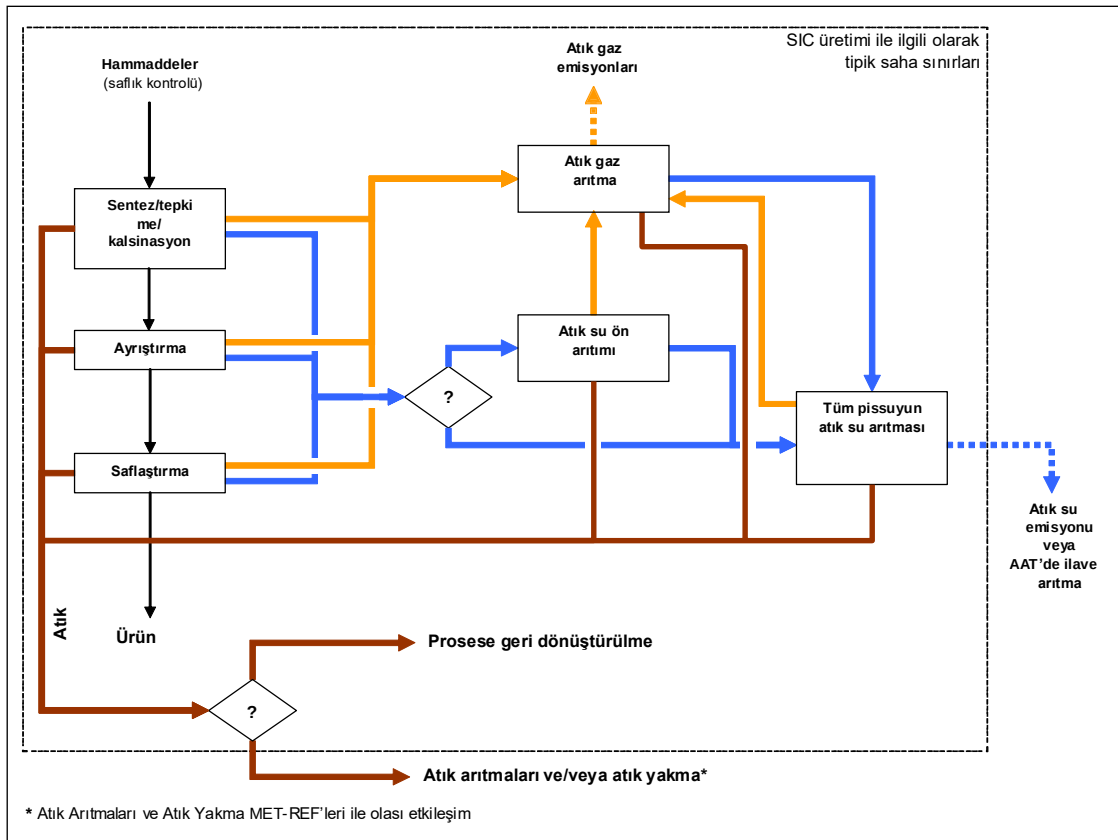
Atık gazlarla ilgili olarak, SIC sektöründe kullanılan azaltım sistemleri genel olarak aşağıdakilerin azaltılması ile ilişkilidir:

- Partikül Madde (ör. toz, ağır metaller)
- uçucu sıvı maddelerin buharları
- gazlı hava kontaminantları.

Atık gazın arıtılması normal olarak doğrudan kaynakta gerçekleşir. Farklı özelliklere sahip atık gaz akışları yalnızca nadiren tek bir merkezi arıtma ünitesinde aynı anda arıtılabilmektedir. Arıtma ünitelerinin normalde belirli bir atık gaz bileşimi için özel olarak tasarlanmaları bunun başlıca nedenlerinden birisidir. Diğer önemli bir neden ise, toksik ve tehlikeli maddelerin salımına ve bunların civara ve aynı zamanda fabrikanın güvenliğine olan etkisine özel dikkat sarf edilmesinin gerekmesidir. Pek çok maddenin (ör. siyanürler, fosfor bileşikleri) toksisitesi ve/veya tehlikeli özellikleri göz önünde tutulduğu zaman, SIC sektöründe güvenlik sıklıkla büyük öneme sahiptir.

Bölüm 2

Şekil 2.2’de tipik SIC tesisinde kullanılan azaltım sistemlerine ve atık, atık gaz ve atık su akışlarına yönelik olağan yollara genel bakış sunulmaktadır.



Şekil 2.2: Tipik SIC tesisinde kullanılan azaltım sistemlerine genel bakış

Çoğunlukla SIC tesisi binalarında yer alan ve zaman zaman belirli proseslere tahsis edilmiş olan azaltım sistemleri şunlardır:

- atık gaz arıtmaları
- atık gaz ön arıtmaları

Çoğunlukla SIC tesisi binalarında yer alan, ancak belirli proseslere tahsis edilmemiş olan ama zaman zaman saha dışında yer alan azaltım sistemleri şunlardır:

- atık su arıtma tesisleri, zaman zaman belediye atık su arıtma tesisleri veya belediye tarafından işletilen tesisler.

Çoğunlukla saha dışında yer alan, ancak zaman zaman SIC tesisi binalarında bulunanlar şunlardır:

- atık yakma tesisleri.

2.5.2 Atık gaz arıtma teknikleri

Bir atık gaz azaltımı tekniğinin veya belirli bir teknikler sıralamasının seçilmesi atık gaz aklında bulunan kirleticilere bağlıdır. Planlı veya acil tesis kapatma işlemleri için yedek sistemler gereklidir.

SIC sektöründe kullanılmakta olduğu bildirilen veya kullanılması ihtimal dahilinde görülen tekniklerin seçimi, CWW MET-REF’te yer alan Tablo 1.3’e dayandırılan Tablo 2.2’de verilmektedir [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Koku							
Organik gaz veya uçucu bileşenler							
İnorganik gaz veya uçucu bileşenler							
Organik partiküller							
İnorganik partiküller							
Yaş madde							
Kuru madde							
Teknik							
Toz arıtma							
Separatör (ön)	X	X	X	X			
Siklon (ön)	X	X	X	X			
Yaş toz yıkama kulesi (FT)	X	X	X	X	(X)	(X)	
Elektrostatik çöktürücü (FT)	X	X	X	X			
Kumaş filtre (seramik filtre dahil) (FT)	X		X	X			
İki aşamalı toz filtresi (pol)	X		X	X			
Mutlak (HEPA) filtre (pol)	X		X	X			
HEAF (pol)		X					
Buğu filtresi (ön, pol)		X			(X)		
Gaz arıtma							
Yoğuşturucu (ön)					(X)	X	
Kriyokondensasyon (ön, FT)					(X)	X	(X)
Yaş gaz yıkama kulesi (su) (FT)	(X)	(X)	(X)	(X)	X	X	X
Yaş gaz yıkama kulesi (alkalili) (FT)	(X)	(X)	(X)	(X)	X	X	X
Yaş gaz yıkama kulesi (alkalili-oksiasyon) (FT)	(X)	(X)	(X)	(X)			X
Yaş gaz yıkama kulesi (asidik) (FT)	(X)	(X)	(X)	(X)	X	X	X
Termal oksiasyon (FT)				X		X	X
Katalitik oksiasyon (FT)						X	X
Tutuşturma* (FT)						X	X
Yanma gazı arıtma							
Kuru alkali enjeksiyonu (FT)					X		
Yarı kuru alkali enjeksiyonu (FT)					X		
Yaş kireç enjeksiyonu (FT)					X		
SNCR (FT)					X		
SCR (FT)					X	(X)	
X: birincil uygulama (X): ikincil uygulama (ön): esasen ön arıtma tesisi olarak (FT): son arıtma tekniği olarak kullanılan arıtma tekniği (pol): esasen standart teknik sonrasındaki parlatma tekniği olarak * Tutuşturma, yalnızca acil durumlarda kullanılabilir.							

Tablo 2.2: Giderilecek olan kirletici ile ilgili atız gaz emisyonu azaltımı tekniklerinin seçilmesi

CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003] kapsamında belirlenen aşağıdaki tekniklerin, bu belgenin hazırlanması aşamasında SIC sektöründe kullanılacak olduklarının bildirilmemiş olduğu hususu not edilmelidir (bunun nedeni bunların esasen atık gazdaki organik kirleticileri hedef alıyor olmalarıdır):

- katalitik filtrasyon
- membran ayırma
- adsorpsiyon
- biyofiltrasyon
- biyoyıkama
- biyodamlatma.

2.5.3 Atık su arıtma teknikleri

Bir SIC tesisinin atık suları genellikle ya SIC üretimine hasredilmiş olan ya da SIC tesisinin büyük bir kimya kompleksinin parçası olması durumunda başka birkaç üretime hasredilmiş olan merkezi Atık Su Arıtma Tesisinde (AAT) arıtılırlar.

SIC sektöründe kullanılmakta olduğu bildirilen veya yaygın olarak kullanılması ihtimal dahilinde görülen farklı boru sonu atık su arıtma teknikleri ve bunların SIC sektöründeki başlıca kontaminantların kontrolüne uygulanabilirlikleri, CWW MET-REF’te yer alan Tablo 1.1’e dayandırılan Tablo 2.3’e verilmektedir [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Teknik	TSS	BOİ KOİ TOC	Refrak ter KOİ	AOX EOX	N- topla m	NH ₄ -N (NH ₃)	PO ₄ -P	Ağır metall er	Fen olle r	Yağ
Ayrıştırma veya durultma teknikleri										
Sedimentasyon* ¹	X	(X) ^a						(X) ^j		
Havali yüzdürme	X	X ^b						(X) ^j		X
Filtrasyon	X	(X) ^a						(X) ^j		
Mikrofiltrasyon (MF) /Ultrafiltrasyon (UF)	(X) ^c	(X) ^a								
fiziko-kimyasal arıtma teknikleri										
Çökeltme*							X	X		
Kristalizasyon							X	X		
Kimyasal oksidasyon		X	X	X						
Kimyasal indirgeme								X		
Nanofiltrasyon (NF)/Ters ozmoz (RO)		X	X	X				X		
Adsorpsiyon		X	X	X				X		
İyon değişimi		(X) ^d						X		
Buharlaştırma		(X) ^e						X		
Sıyırma		(X) ^f		X		X				
Yakma		X	X	(X) ^g		X			X	X
Biyolojik arıtma teknikleri										
Anaerobik biyolojik çürütme		X		(X) ^h	(X) ^h			X ⁱ		
Aerobik biyolojik çürütme		X		(X) ^h			X		X	
Nitratlama/ nitrat giderme					X	X				
X: birincil uygulama (X): ikincil uygulama ¹ Pıhtılaştırma/topaklaştırma dahil * Çökeltme ve sedimentasyon teknikler sıklıkla birlikte kullanılır (bkz. Kısım 4.4.1) ^a Sadece katı ^b Çözünmemiş organik içerik ^c İnce dağılmış ve düşük yoğunluk ^d İyonik organik türler ^e Uçucu olmayan organik içerik ^f Uçucu organik içerik ^g Özel yakıcı ekipmanlar gereklidir ^h Yalnızca biyolojik olarak bozunabilen parçalar ⁱ Çözünmemiş ağıt metal bileşikler ¹ Sülfid olarak çökelen sülfat ile birlikte										

Tablo 2.3: Başlıca atık su kontaminantları ve bunların arıtma teknikleri

CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003] kapsamında belirlenen aşağıdaki tekniklerin, bu belgenin hazırlanması aşamasında SIC sektöründe kullanılacak olduklarının bildirilmemiş olduğu hususu not edilmelidir (bunun nedeni bunların esasen atık suda bulunan ve SIC üretiminde kayı unsurunu olan genel kirleticileri oluşturmeyen organik kirleticileri hedef alıyor olmalarıdır):

- yağ-su ayırıştırma
- yağ hava oksidasyonu
- Kritik Üstü Su Oksidasyonu (SCWO)
- kimyasal sulu ayrışım
- özütleme
- distilasyon/rektifikasyon.

2.6 Proses ekipman ve altyapısı

Her SIC üretim sahasında üretim birimlerini birbirine bağlayan kapsamlı bir altyapı vardır (bkz. Şekil 2.1). Altyapı özellikle üretim prosesinin etkili ve güvenli bir şekilde ve çevreye zarar vermeksizin yürütülmesini sağlamak için gereken donanım ve hizmetleri (altyapı şebekesi hizmetleri ve izleme uygulamaları da dahil olmak üzere) sunar. Aşağıdaki kısımlarda bir SIC tesisinin proses ekipmanlarına ve destekleyici altyapısına ait kısa tanımlara ve ayrıca bunlarla ilişkili çevresel sorunlara yer verilmektedir.

Bir SIC tesisinde yaygın olarak kullanılabilen kirlilik azaltım ekipmanları Bölüm 4'te açıklanmaktadır.

2.6.1 Reaktörler

Hammaddelerin ürünlere dönüştürülmesinde kullanılıyor olmaları nedeniyle reaktörler, bir prosesin genellikle çekirdek işletim ayağıdır. Çok fazla çeşitte reaktör vardır ve tasarımları oldukça prosese özgü olabilmektedir. Ancak reaktörler kabaca aşağıdakilere göre sınıflandırılabilirler:

- işletim biçimi (kesiksiz veya kesikli) SIC proseslerinde kesiksiz işletim kiplerinden (ör. fosfor bileşikler, silikonlar) ve aynı zamanda kesikli işletimden (ör. inorganik patlayıcılar) yararlanır
- tepkime evresi: SIC maddelerinin üretimi, reaktörlerde gaz haldeki ayırıcıların gaz haldeki ürünleri oluşturmak amacıyla katı katalizöre temas ettikleri heterojen olarak katalize edilen tepkimeler halinde gerçekleştirilebilmektedir. Bu durum, ürünün katalizör veya çözücü ile karışmasını engelleme avantajı sunuyor olmakla birlikte, beslenen maddenin genellikle yüksek dilüsyonda uygulanması ve düşük dönüşümün sağlanması şeklindeki dezavantajları ortaya koymaktadır. Gaz-sıvı tepkimeleri de önemlidir ve sürekli karıştırılan tanklar, tapa akışları veya kabarcıklı kolon reaktörleri gibi farklı reaktörlerde yürütülebilir.
- reaktör geometrisi: akış modeli ve fazlara temas biçimi. Bazı tipik reaktör konfigürasyonları şunlardır:
 - sabit yataklı boru biçimli
 - sabit yataklı çok borulu
 - akışkan yataklı.

Reaktörlerin bir dizi aşındırıcı koşula, sıcaklığa ve basınca dayanmaları gerekmektedir ve bundan dolayı SIC sektöründe çoğunlukla çelikten, cam kaplamalı karbon çelikten veya kaplamalı (ör. reçine, emaye, PTFE) olarak üretilirler. Fiili tasarımda aşağıdaki faktörler göz önünde tutulur:

- kimya (hammadelerin istenilen ürüne gereken düzeyde dönüşmelerini sağlayan kalma süresini tepkime kinetiği belirler)
- kütle transferi (tepkimen türlerin yayılım hızı)
- ısı transferi (tepkime ısının giderilmesi veya ilave edilmesi)
- iş sağlığı ve güvenliği ile çevrenin korunması (tepkime kontrolü sayesinde salımların engellenmesi)

Reaktörlerin diğer özellikleri şunlardır:

- yarı-serpantinlerin içeride veya dışarıda yer aldığı ceketli basınçlı kaplar
- birkaç litreden (ör. inorganik patlayıcılar için) 60 m³'e kadar değişen ebat
- bir veya yoksa daha karıştırıcı ile donatılmış olma ('pervaneler')
- ceketler, ısı transferini sağlamak amacıyla çoğunlukla kabın çevresine takılıdır
- cidar bölmeleri, karıştırıcı içeriğinin brüt rotasyonunu ('türbülans') önlemek amacıyla içeriye monte edilirler

Normal işletme koşullarında, reaktörlerin beş başlıca atık üretme kaynağı vardır:

- hammaddeler arasındaki birincil tepkime
- birincil tepkimeyi izleyen ikincil tepkime
- hammaddelerde yer alan safsızlıklar (ör. siyanür üretimi için HCN hammaddesinde bulunan benzen)
- reaktörün temizliği sırasındaki katalizör bozunması veya kaybı
- tepkimemiş olan hammaddenin reaktöre geri kazanılamaması.

Pissu nadiren doğrudan reaktörlerden kaynaklanır ve çoğu durumda başlıca kirletici yükü ürün ayrıştırma ve saflaştırmasından kaynaklanır.

Reaktörlerden havaya yayılan atmosfer emisyonları şunlardan kaynaklanabilmektedir:

- sıvı hal reaktörlerinden kaynaklanan direkt reaktör prosesi hava çıkışları
- sıvı hal reaktörlerinin üzerindeki buharları işleyen geri kazanım cihazlarından kaynaklanan hava çıkışları (hammadelerin, ürünlerin ve yan ürünlerin geri kazanımını sağlayan)
- gaz hal reaktörlerinin prosesi hava çıkışları (birincil ya da ikincil ürün geri kazanımı cihazından sonra)
- yukarıdaki akımlardan herhangi birisine uygulanan yakma cihazlarından kaynaklanan çürük gazlar
- çalkalayıcı contalarından, devridaim pompası salmastralarından, emniyet valflerinden, flanşlardan, vana mili salmastrasından, vs. kaynaklanan kaçaklar

Reaktörlere girişler (kimyasal ayıraçların ve inert tepkime atmosferinin ilave edilmesi için) ve çıkışlar (ürünlerin, atıkların alınması ve acil durum tahliyesi için) işlev kazandırır. Tepkime koşullarının ölçümü, bakım faaliyetleri ve çalkalayıcının ayıraçları tam karışımını sağlaması için de erişim noktaları vardır. Bu bağlantılar olası kayıp noktalarını temsil ederler ve bundan dolayı bunların sayısı en aza düşürülmelidir.

Isıtma ya da soğutma yoluyla sıcaklık kontrolünün sağlanması amacıyla bir çeşit dahili veya harici ısı eşanjörü ile reaktörlere müdahale edilmesi de olağan bir durumdur. Sıcaklık dalgalanmalarını azaltmak ve enerji kayıplarını en aza düşürmek için reaktör yalıtılabilir.

Reaktörlerin boşaltılması ve temizlenmesi muhtemel kayıp kaynaklarıdır ve bunlar şu şekilde minimize edilebilirler:

- iç engellerin azaltılması
- tahliye deliğinin en düşük noktaya yerleştirilmesi
- reaktöre doğru geriye eğimli girişlerin tasarlanması.

Bu işlem, tahliyeye yardımcı olunması için sistemin sıcak tutulması, buharlı temizlikten yararlanılması ve ürün değişikliklerini en aza indirmek için üretim kampanyalarının (ilgili ise) planlanması gibi operasyonel uygulamalar ile tamamlanır.

2.6.2 Pompalar, kompresörler ve fanlar

Pompalar, kompresörler ve fanlar (brülörler), basıncı artırmak ve böylece sıvıların veya gazların ekipmanlar arasındaki dolaşımını indüklemek için SIC tesislerinde oldukça yaygın biçimde kullanılırlar. Çok geniş bir ekipman seçeneği mevcuttur ve bunların büyük bölümü özel operasyonlar için geliştirilmiştir. Ancak, santrifüjlü, döner ve karşılıklı türler arasında genel bir fark söz konusudur.

Hareketli mil ve sabit gövde arasındaki arabirime bağlı sıvı kaybının önlenmesi için pompalara conta (genellikle salmastra bileziği) takılması gerekiyor olmakla birlikte, kayganlığın sağlanması için sızdırmazlık yüzeylerinin üzerinde az miktarda kaçığa gereksinim duyulmaktadır. Contaların doğru hizalanması ve titreşime maruz kalmaması koşuluyla, mekanik contalar dönen miller üzerinde salmastra bileziklerine göre daha az kaçak olmasını sağlarlar. Çift mekanik contalar fazladan kaçak koruması sağlar ve sıvının iki conta arasındaki boşlukta basınçlandırılmasından yararlanırlar. Bu tür pompalar daha az enerji verimi sağlıyor olmakla birlikte, contaların olmadığı pompalar (örneğin manyetik tahrikli santrifüj, salmastrası santrifüj, diyafram ve peristaltik) daha da yüksek koruma seviyeleri sağlamaktadır.

Contanın sabit ve hareketli aksamı arasındaki arabirimin yağlanması ve soğutulması için daha karmaşık düzenekler olmasına rağmen, kompresörler pompalar ile birçok ortak özelliğe sahiptir. Yaygın kompresör contası türleri şu şekilde kategorize edilebilir:

- labirent
- sızdırmaz bilezik
- mekanik
- sıvı film
- manyetik halka.

Mil contalama sisteminde çoğunlukla gaz kaçığı vardır ve bu durumda azaltım gerekebilmektedir.

2.6.3 Borular

Gazların, sıvıların ve katıların aktarımının gerçekleştirildiği kanallar, tüm üretim proseslerinin ayrılmaz parçalarıdır. Boru tasarımı; işletme basıncı, sıcaklık ve maddelerin aşındırıcılığı gibi etkenlere bağlıdır ve bu nedenle her tesis için özeldir. İyi bir şekilde projelendirilen borular nadiren katastrofik arızalara yol açarlar kayıplar çoğunlukla boru bağlantıları ile ilişkilidir. Boru bağlantıları ya boruları birleştirme (yani iki düz boru parçasını, boru yönü değişimi, boru çapı değişimi, iki akışın birleştirilmesi) ya da tali proses ekipmanlarını bağlantılama (ör. pompalar, kompresörler, tanklar, vanalar) amacını taşırlar. Bu bağlantılar flanş, kaynak, diş gibi çeşitli yöntemlerle yapılabilir. Boruların astarlandığı durumlar özel olarak değerlendirmeye alınır. Genel olarak, boru gidiş mesafelerinin ve bağlantı sayılarının en aza indirilmesi amaçlanır. Muayene ve bakım rejimleri, borulardan kaynaklanan kaçak emisyonları en aza indirmek için, özellikle boruların bir tesisin nadiren girilen kısımlarına döşendiği durumlarda önemlidir.

2.6.4 Vanalar

Vanalar, gazların ve sıvıların akışını kontrol etmek veya önlemek için tesislerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Vanaların seçimi ve tasarımı ağırlıklı olarak uygulamaya özgüdür. Vana iç aksamı genellikle harici olarak devreye alınır ve bu işlem için işletme miline gerek vardır. Vanalardan proses sıvısı kaybının önüne pompalara benzer şekilde genellikle salmastra bileziği conta kullanılarak geçilir, ancak ısı, basınç, titreşim ve korozyonun etkisi altında salmastra bütünlüğünü kaybedebilir ve kaçaklara neden olabilir.

Bu kayıplar, vananın işletimini proses sıvılarından izole etmeye yarayan körük veya diyafram kullanımıyla azaltılabilir. Bununla birlikte, körtlü vanalar sürgülü vanalardan çok daha pahalıdır ve boyutları boru yerleşimi sorunlarına neden olabilmektedir. Benzer şekilde, diyaframlı vanaların kullanımı, SIC tesislerinde tipik olarak karşılaşılan basınçlar, sıcaklıklar ve aşındırıcı ortamlar nedeniyle kısıtlanabilmektedir.

Sızdırmazlık cıvatalarına monte edilmiş hareketli yük yayı tertibatını içeren pak valflerin kullanılması, normal salmastra gevşemesini veya ısı döngü ve titreşimin etkilerini telafi eder. 'Vana hareketli yükü' yükselen milli sürgülü vanalar, küresel vanalar ve ayar kontrol vanaları üzerinde uzun vadeli 'mühürlenabilirlik' bakımından ciddi iyileştirmeler sunmaktadır. ABD'de, 'vana hareketli yükü' körtlü vanaya 'eşdeğer' olan MACT (Maksimum Elde Edilebilir Kontrol Teknolojisi) olarak görülmektedir. Sıklıkla kullanılan yükselen milli vanalarda (en sorunlu olan), 'hareketli yük' uzun vadeli emisyon performansında önemli bir iyileşme sunmaktadır (3 ila 5 yıl için <500 ppm) [30, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Projesine uygun performans göstermeyen vanalar, ister kaçak emisyonlar, isterse de katastrofik arızalar bakımından ciddi çevresel sonuçlar ortaya koyabilmektedir. Mekanik arıza riski, uygun bir muayene ve bakım rejimi ile en aza indirilebilir. Bununla birlikte, vana arızası daha sık olarak hatalı işletimden kaynaklanır ve bu durum ise etkili çalıştırma prosedürlerine duyulan ihtiyacı ortaya koymaktadır.

2.6.5 Şebeke sıvıları

Ekipmanların çalışmasını kolaylaştırmak veya belirli faaliyetleri yürütmek için SIC tesislerinde çeşitli gazlar (aralarında inert gazların da olduğu) kullanılır. SIC tesislerinde azot, karbondioksit ve basınçlı hava gibi gazlara için dağıtım sistemleri bulunabilmektedir. Bu gazlar genellikle inerttir ve kendi başlarına görece zararsızdır, ancak görevlerini yerine getiriyorken ürünler veya atıklar ile kontamine olabilirler ve dolayısıyla arıtılmaları gerekebilir.

Basınçlı hava, karbondioksit ve azot kapların ve ekipmanların toksik veya yanıcı atmosferden arındırılmalarında önemi kullanımlara sahiptir. Kaplar tipik olarak açılmadan önce hava ile ve çalıştırmadan önce azot veya karbondioksit ile temizlenir. Kapların havayla temizlenmesi, yanıcı buharların söz konusu olabildiği tüm prosesler için geçerli değildir ve bunun yerine buharla temizleme veya azot üfleme kullanılır. Çevresel gerekçelere dayalı olarak pürj gazı miktarının en aza düşürülmesi isteği, her şeyden önce gelen sağlık ve güvenlik gereklilikleri ile karşılaştırmalı olarak değerlendirilmelidir. Bununla birlikte, kap açma gereksinimini sorgulayarak ve bir gösterge parametreyi (oksijen gibi) sürekli analiz ederek pürj hacimlerini azaltmak ve temizleme işlemi tamamlandığını belirlemek için bir kapsam bulunabilir. Pürj gazlarının kontaminasyonu, pürj alkımlarının verilmesinden önce tesisatın tamamen boşaltılmış olması sağlanarak da azaltılabilir.

Basınçlı kuru hava; temizlik amacıyla, kontrol valflerinin devreye alınması için, açma/kapama valflerinin çalıştırılması için ve aletlerin işletilmesi için kullanılır, ancak tesis kontrolünde kullanılan pnömatik kumanda birimlerinin çalıştırılması için giderek daha az kullanılmaktadır. Tesisler ayrıca tipik olarak farklı su kaliteleri için çeşitli ağ sistemlerine sahiptir (ör. kazan beslemesi için demineralize içme suyu).

İnert gazlar ve karbondioksit, belirli koşullar altında çalışanlar için ciddi sağlık riskleri oluşturabileceğinden, bu gazların kullanımında çok katı kurallara uyulması gerekmektedir [33, Avrupa Endüstriyel Gazlar Birliği, 1999].

2.6.6 Soğutma ve dondurma sistemler

Genel kural olarak soğutma sistemleri, yalnızca atık ısı görünümünün en aza düşürüldüğü ve ekonomik olarak ısının yeniden kullanımına ilişkin makul tüm olanakların tüketildiği durumda uygulamaya alınırlar. Bahse konu ısı entegrasyonunun uygulanması yoluyla anlamlı miktarda enerji tasarrufu sağlanabilmekte ve bununla ilişkili emisyonlar azaltılır. Isının egzotermik proseslerden giderilmesi, proses kontrolü ve güvenlik nedenleriyle çok önemlidir ve belirli proses adımları için doğru koşulların sağlanması için soğutma yapılması da gerekli olabilir (ör. düşük kaynama noktasına sahip bileşiklerin sıvılaştırılması). Neredeyse tüm SIC tesislerinde, en yaygın soğutma ortamı olarak suyun kullanıldığı kapsamlı bir soğutma sistemi bulunmaktadır. Ancak, havalı soğutma kullanımında artış vardır. Yaklaşık 20 °C'nin altındaki soğutma işlemi için normal olarak başka soğutma ortamına gerek duyulmaktadır (ör. amonyak, hidrokarbonlar, karbondioksit).

Soğutma sistemleri tipik olarak prostesten ısıyı gidermek amacıyla bir tür ısı eşanjörü, bir ısı transfer ortamı ve ısıyı ortama yayan bir mekanizmayı içerirler. Çok çeşitli soğutma teknolojileri mevcuttur ve bu teknolojiler sektör genelinde yaygın olarak kullanıldığından, bunlar Endüstriyel Soğutma Sistemlerine ilişkin özel yatay MET-REF'te [31, Avrupa EKÖK Bürosu, 2000] ayrıntılı olarak ele alınmaktadır. Soğutma sistemlerinin uygulanması büyük ölçüde sahaya özgü koşullara bağlıdır ve soğutma gereksinimlerinin belirlenmesi amacıyla her durumun yatay CV MET-REF [36, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003] ilkeleri kullanılarak kendi başına değerlendirilmesi gerekmektedir.

Göz önünde tutulacak olan başlıca hususlar şunlardır:

- yoğunlaşmada kullanılan soğutma sistemlerinin etkinliğine büyük oranda bağımlı olan proses malzemelerinin olası kayıpları
- kaynak tüketimi (ör. su, hava, enerji, kimyasal maddeler)
- suya ve havaya salınan emisyonları (kimyasallar ve ısı)
- gürültü emisyonları
- baca dumanları
- atık üretimi
- risk yönleri
- belirli olaylardan (ilk çalıştırma / devre dışı bırakma) veya kazalardan kaynaklanan kirlilik
- proses ve ekipman tasarımı ile malzeme ve bakımın etkileri
- tesislerin hizmetten çıkarılması.

Genel olarak, su için buharlaşmalı soğutma kuleleri, rahatsızlığa (ışık kaybı, görüş mesafesinin azalması, yol buzlanması) ve kontaminasyona (biyosit veya mikroorganizmalarla) neden olabileceğinden, yoğunlaşan baca dumanlarının zemin seviyesine ulaşmamasını sağlayacak şekilde tasarlanmaktadır. Soğutma devreleri ayrıca uygun bir gösterge parametresi (örn. iletkenlik) kullanılarak proses sıvısı kontaminasyonu bakımından izlenir ve aşırı ısınma uyarısı verilmesi sıcaklık alarmları takılır.

Soğutma işlemi doğrudan veya dolaylı olarak gerçekleştirilebilir. Doğrudan soğutma işlemi, genellikle buhar fazlarını soğutmak amacıyla su püskürtülerek gerçekleştirilir. Dolaylı soğutma, soğutma ortamının (örneğin su, tuzlu su) ayrı bir devrede pompalandığı ısı eşanjörleri (yoğuşurucular) ile gerçekleştirilir.

Prosesler için soğutma suyu ile elde edilebilecek sıcaklıkların altındaki sıcaklıkların gerekli olduğu durumlarda dondurma işlemi yapılır – genellikle sahadaki merkezi tesis aracılığıyla. Kloroflorokarbonlar (CFC'ler) veya hidrokloroflorokarbonlar (HCFC'ler) gibi ara maddeler, ozon tabakası üzerindeki zararlı etkilerinden dolayı yeni soğutma sistemlerinde genellikle kullanılmamaktadırlar. Soğutma kaynağı; soğutulmuş su (yaklaşık 10 °C'ye kadar düşük sıcaklıklar için) veya tuzlu su (-30 °C'ye kadar düşük) kullanılarak saha çevresinde dağıtılır. Pompalardan, boru bağlantılarından vb. kaynaklanan soğutucu akışkan kaybını en aza indirecek önlemler alınır. Kaçak kayıpları tespit etmek için Kaçak Tespiti ve Onarımı (LDAR) sistemleri gibi lokal tespit sistemleri kullanılabilir.

Soğutma sistemlerinin çevresel yönleri, uygulanan soğutma konfigürasyonuna göre değişmektedir, ancak odak noktasında ağırlıklı olarak genel enerji verimliliğinin artırılması ve sucul ortama salınan emisyonları azaltmaktır. Tüketim ve emisyon düzeyleri oldukça sahaya özgüdür ve bunları ölçmenin mümkün olduğu durumlarda büyük farklılıklar gösterirler. Entegre MET yaklaşımı felsefesinde, her bir çevresel yönün ve onunla ilişkili azaltma önlemlerinin değerlendirilmesinde çapraz-medya etkileri dikkate alınmalıdır [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

2.6.7 Temizlik sistemleri

Üretim operasyonunun zamanla ekipmanlarda kalıntı birikmesine yol açması nedeniyle SIC tesisinin yer aldığı fabrikadaki proses ekipmanlarının temizlenmesi gerekmektedir. Kalıntı örnekleri arasında tepkimeye girmemiş hammaddeler, kullanılmış katalizörler veya yan ürünler yer alır. Yüksek ürün kalitesinin, proses verimliliğinin ve çalışanların güvenliğinin sağlanması için temizlik yapılması gereklidir.

SIC tesislerindeki proses ekipmanının temizliğinde genellikle su, hava ve bazı durumlarda aşağıdaki maddeler kullanılır:

- sodyum hidroksit
- hidroklorik asit
- aseton
- özel çözücüler
- buhar.

Temizleme ortamının seçimi temizlenecek ekipmana ve temizleme işlemiyle giderilmesi amaçlanan maddelere bağlıdır. Temizleme işlemi ekipmanlar su ile durulanarak tamamlanır ve atık su arıtılır.

Temizleme işlemi farklı şekillerde gerçekleştirilebilir:

- **hortumlarla:** su tüketimini azaltmak için hortumdan basınçlı su püskürtülerek temizlik yapılır ve atık sular AAT'ne taşınır. Su yerine çözücülerin kullanılması halinde, bunlar toplanır ve mümkünse geri kazanılır.
- **Yerinde Temizleme (CIP) sistemleri:** CIP sistemleri; emisyonları sınırlamak, temizlik prosesinin verimliliğini artırmak ve iş sağlığı ve güvenliğini sağlamak için geliştirilmişlerdir. Yerinde Temizleme sistemleri, ekipmanların basınçlı su dağıtıcılarla doğrudan içeriden temizlenmesine ve yıkama sıvılarının geri kazanılmasına olanak tanır. CIP sistemleri ayrıca operatörün temizlik prosesini ekipmanları sökmeden veya işçilerin muhtemel zararlı maddelere maruz kaldıkları kaplara girmelerini gerektirmeden yerine getirmesine imkan tanımaktadır (bkz. Kısım 6.5.4.3 ve Kısım 4.5.1).

2.6.8 Vakum sistemleri

Bir SIC tesisinde düşük basınca gereksinim duyulabilir. Vakum görevi, elleçlenmekte olan gazın miktarına ve sistemdeki soğutma/yoğuşurma derecesine bağlıdır. Vakum, aşağıda kısaca açıklanan farklı şekillerde sağlanabilir:

- **buhar püskürtmeli ejektörler:** bunlar basit, güvenilir ve yaygın olarak kullanılan çözümlerdir, ancak gürültülü çalışırlar. Düşük yoğunluklu atık su oluşturlar, ancak bu durum, buhar jetinde bulunan yüzey (doğrudan değil) yoğunlaştırıcılar kullanılarak en aza indirilebilir.
- **sıvı çemberli pompalar:** elde edilebilen azami vakum, sızdırmazlık sıvısının basıncı ile sınırlandırılır. Gaz akışındaki bazı kontaminantlar, sızdırmazlık sıvısı tarafına karışırlar ve sızdırmazlık sıvısının tahliye suyu geri kazanılabilen veya arıtılabilen yoğun atık suyu oluşturur. Proses sıvısı mühürleme amacıyla kullanılabilir ve bu sayede atık su oluşumu azaltılır. Bu pompa tipi gürültülü çalışabilmektedir.
- **kurum vakum pompaları:** bu pompalar, döner pompanın yüksek dönüş hızları ve düşük toleranslar sayesinde sızdırmazlık sağlandığı için atık üretmezler. Yoğuşabilen sıvıların veya katıların varlığı aşırı bakım veya arızaya neden olabilir. Proses sıvısının normal veya anormal koşullarda potansiyel olarak patlayıcı olduğu durumlarda kuru vakum pompaları kullanılamaz.

Contalardan hava girişi, vakum sistemlerinin verimliliğindeki önemli etkidir. Dikkatli tasarım, doğru ekipman seçimi ve sık bakım sayesinde hava girişi azaltılabilir. Aşırı akışları tespit etmek amacıyla enstrümantasyon kullanılabilir.

2.6.9 Depolama sistemleri

SIC tesisleri, fabrika operasyonları sırasında kullanılan veya üretilen sıvıları, sıvılaştırılmış gazları ve katıları (örneğin hammaddeler ve yardımcı malzemeler, bitmiş ürünler ve yan ürünler, atıklar) depolamak amacıyla depolama sistemlerinden yararlanırlar.

SIC tesislerinde sıvıları ve sıvılaştırılmış gazları depolamak için aşağıdaki sistemler kullanılır:

- açık tanklar (atmosferik)
- (düşer) sabit tavanlı tanklar (atmosferik)
- yerüstü yatay depolama tankları (atmosferik veya basınçlı)
- yeraltı yatay depolama tankları (atmosferik veya basınçlı)
- düşey depolama tankları (basınçlı)
- küreler (basınçlı)
- konteynırlar (ör. cam konteynırlar, variller, plastik kompozit konteynırlar, kompozit konteynırlar, Dökme Ara Madde Konteynırları - IBC)

SIC tesislerinde katıları depolamak için aşağıdaki sistemler kullanılır:

- yığınlar (açık havada veya yapıların içinde)
- torbalar ve çuvallar
- silo ve bunkerler
- tehlikeli katılar için ambalajlar (ör. birincil ve ikincil alıcılardan mamul ambalaj)

Normal işletme koşullarına (deponun içine ve dışına maddelerin transfer edilmesi ve temizlik dahil) veya olaylara ve kazalara bağlı olarak depolama sistemlerinin işletiminden çevreye emisyonlar yayılabilmektedir.

Bu emisyonları aşağıdakiler olabilmektedir:

- havaya yayılan emisyonlar
- suya yayılan emisyonlar (deşarjlar) (doğrudan/dolaylı)
- gürültü emisyonları
- su emisyonları.

Bu kısımda bahsedilen depolama sistemleri ve bunların işletimi ile ilgili olası emisyonlar hakkındaki daha fazla bilgiye ESB MET-REF [8, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003]'ten ulaşılabilir.

2.6.10 Aktarma ve elleçleme sistemleri

SIC tesisleri; gaz, sıvı veya katı malzemeleri bir proses adımından diğerine veya depodan ya da depoya aktarmak için farklı sistemlerden yararlanır.

SIC tesislerinde gazları ve sıvıları transfer etmek ve elleçlemek için aşağıdaki sistemler kullanılır:

- yerüstü kapalı boru tesisatı transfer sistemleri
- yerüstü açık boru tesisatı transfer sistemleri
- yeraltı boru tesisatı transfer sistemleri
- boşaltma için esnek hortumlar ve rijit boru hatları

SIC tesislerinde katıları transfer etmek ve elleçlemek için aşağıdaki sistemler kullanılır:

- damperli kamyonlar (ör. silikonların üretiminde, bkz. Kısım 6.3.2.2)
- emişli havalı konveyörler
- basınçlı havalı konveyörler
- kovalı elevatorler (ör. silikonların üretiminde, bkz. Kısım 6.3.2.2)

Bu kısımda bahsedilen transfer ve elleçleme sistemleri ve bunların işletimi ile ilgili olası emisyonlar hakkındaki daha fazla bilgiye ESB MET-REF [8, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003]'ten ulaşılabilir.

2.6.11 İzleme uygulamaları

SIC sektöründe, MON MET-REF [36, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003] kapsamında yer almayan izleme yaklaşımlarını veya uygulamalarını gerekçelendiren belirli bir yön genel anlamda söz konusu değildir.

Özel bir durum olarak, patlayıcıların imal edildiği çoğu SIC tesisinde atık sudaki patlayıcı izleri günlük olarak izlenir.

Sağlık ve güvenlik nedenleriyle, tehlikeli maddelerin (ör. siyanür üretiminde NH_3 ve HCN) tespiti için SIC tesislerinin çalışma alanlarına izleme cihazları kurulabilir.

2.7 Güç temini

SIC proseslerindeki tepkime, ayrıştırma ve saflaştırma adımlarının çoğu (bazen önemli bir bölümü) için enerji gereksinimi vardır. Enerji kaynağı, proses gereksinimlerine ve lokal düzeydeki emre amadeliğe bağlı olarak değişmektedir. Çoğu işletmeci, enerji tedarikini üçüncü şahıslara taşere etmekte veya birçok sanayi sitesinde bulunan merkezi tesislerden yararlanmaktadır. Başlıca enerji kaynakları; doğrudan ateşlemeli proses fırınları, buhar kazanları, türbinlerde elektrik üretimi ve ısı değişimidir (daha sıcak bir ürün veya hammadde ile). Kazanlar ve gaz türbinleri gibi yakma üniteleri hakkında daha fazla bilgi BYT MET-REF'de bulunabilir [32, Avrupa EKÖK Bürosu, 2004].

Proses fırınları, pek çok endotermik kimyasal proseste birincil ısı kaynağıdır ve tipik olarak gaz veya sıvı yakıtlarla ateşlenmektedir. Proses fırınları genellikle kimyasal reaktörlerdir ve enerji tüketirler. Isı eşanjörleri gibi bunlar da proses ekipmanları olarak görülürler.

Buhar normalde buhar kazanlarında veya Kombine Isı ve Güç (CHP) ünitelerinde üretilir. Kazanlardan gelen enerji, bir ısı aktarımı ortamı (genellikle buhar, ancak su veya yağ da olabilecek şekilde) kullanılarak bir tesisin içerisine dağıtılır. Büyük bir sanayi kompleksi genellikle çeşitli enerji seviyelerinde (yüksek, orta ve/veya düşük basınç) mevcut bulunan buhara sahiptir. Isı, prosese ya doğrudan (ör. buhar enjeksiyonu ile) ya da bir tür ısı eşanjörü ekipmanı (tipik olarak huzme ve borulu tip) aracılığıyla dolaylı olarak dahil edilir. Buhar kullanımından kaynaklanan yoğunlaşma, kazana geri dönmek için kendi toplama sistemine sahiptir.

Pompalar, mikserler, kompresörler ve aydınlatma gibi ekipmanlar için elektrik enerjisine ihtiyaç vardır. Enerji sahada üretilebileceği gibi, satın da alınabilir, ancak kimya sanayiinde güç ve buhar üretimini CHP ünitelerinde kombine etme eğilimi vardır. CHP üniteleri hem buhar hem de elektrik ihtiyacını karşılar ve çok yüksek bir genel enerji verimliliğine sahiptirler. Ayrıca harici güç kaynaklarına olan bağımlılığı azaltırlar ve genel elektrik şebekesi için fazladan güç üretebilirler. CHP, ısı - güç oranının en az 1:1 olduğu ve yılda en az 6000 saat güce ihtiyaç duyulduğu durumlarda en fazla verimi sunar. Bununla birlikte, CHP üniteleri üçüncü bir tarafça inşa edildiği ve işletildiğinde, harici güç kaynaklarına olan bağımlılık artar.

2.8 Yönetim sistemleri

Yönetim sistemleri, SIC üretim sürecinin temel bileşenleri olmasına rağmen (Şekil 2.1'de gösterildiği gibi), kirlilik önleme ve kontrol tekniği olarak sahip oldukları yaşamsal önemlerinden dolayı Kısım 4.7.6'da açıklanmaktadırlar.

3 YAYGIN TÜKETİM VE EMİSYON DÜZEYLERİ

Tüketim ve emisyon düzeyleri, her bir SIC üretim sürecinin kendisine özgüdür. Ayrıntılı incelemeye tabi olan spesifik süreç ayrıntılı bir bilgi alışverişinden geçmedikçe, bunların kesin olarak tanımlanması ve ölçülmesi zordur.

Emisyonların niteliği ve ölçeği, aşağıda örnekleri verilen farklılıklara bağlı olarak bir SIC prosesinden diğerine oldukça değişkendir:

- hammaddenin bileşimi ve özellikle de safsızlık içeriği.
- ürün gamı
- ara maddelerin niteliği
- yardımcı malzeme kullanımı
- proses yol ve koşulları
- proses içi emisyon önleme tekniklerinin kapsamı
- atık akışlarının tipi boru sonu arıtım türleri

Bunlara ek olarak, kimya tesislerindeki belirli bir SIC tesisinden kaynaklanan emisyonlar işletim senaryosuna uygun olan zamanla farklılaşırlar:

- rutin işletim
- rutin olmayan işletim (ör. ilk çalıştırma, devre dışı kalma, bakım, kaza)
- acil durumlar (ör. yangın, patlama, kaza)
- hizmetten çıkarma.

Bütün bu sayılanlar, SIC sektörünün tümü için geçerli olan genel tüketim ve emisyon düzeylerinin elde edilmesini zorlaştırmaktadır. Bununla birlikte, Kısım 6'da yer alan bilgilerden, SIC tesislerinin, özellikle de tehlikeli maddeler söz konusu olduğu durumlarda, emisyonu azaltmak için genellikle boru sonu arıtımlarına (ör. kumaş filtreler, yıkayıcılar) başvurduğu barizdir. SIC sektöründe kullanılan azaltım sistemleri ile elde edilen emisyon düzeylerinin genel olarak CWW MET-REF'te [21, Avrupa EKÖK Bürpsu, 2003] belirtilen emisyon düzeyleri ile uyumlu olduğu düşünülmektedir.

SIC proseslerinde birçok ortak proses adımı ve ekipmanından yararlanılıyor olması nedeniyle (bkz. Kısım 2), emisyonların nerede ortaya çıkabileceğinin (yani emisyon kaynakları) ve bu emisyonların ne tür kirlenici içerebileceğinin (genel bir şekilde) değerlendirilmesi mümkündür. Aşağıdaki emisyon kaynakları listesi eksiksiz olmadığı gibi, belirtilen emisyon kaynaklarının tamamı da her bir SIC prosesinde mevcut bulunmayacaktır. Bununla beraber, aşağıdaki kısımlarda herhangi bir SIC üretim prosesinin değerlendirmelerinin yapılmasına olanak tanıyan muhtemel emisyon kaynakları ve bileşenlerinin kontrol listesi sunulmaktadır.

3.1 Hava emisyonları

Bölüm 2'de belirtildiği gibi, herhangi bir SIC üretim prosesi genel anlamda beş genel adım ve üç tamamlayıcı faaliyet dizisi olarak görülebilir (bkz. Şekil 2.1). Bu genel sürecin bileşen parçaları, potansiyel hava emisyonu kaynakları ve türlerinin belirlenmesi için faydalı bir yapı sağlar ve bunlardan bazıları aşağıda sıralanmaktadır.

Tablo 3.1'de bazı SIC maddelerinin üretimi sırasında havaya salınabilecek ana kirleniciler gösterilmektedir (üretilen maddelerin bir alt grubu ile ilgili olarak tabloda işaretlenen kirlenicilerden bazıları her zaman her bir proseste mevcut değildir - örneğin organik bileşikler ve VOC'ler bütün CIC pigmentlerinin üretim süreçlerinde mevcut değildir).

SIC üretilen maddeler	Toz	SO ₂	NO _x	CO ₂	Florürler	Organik bileşikler	HCl	HCN	NH ₃	VOC'ler	P oksitler	Metal bileşikler
Patlayıcılar	X					X				X		
Pigmentler	X	X	X	X	X	X			X	X		X
Siyanürler			X					X	X	X		
Silikonlar	X		X				X			X		
Fosfor bileşikleri							X				X	
Nikel tuzları	X		X ^a									X
Yalnızca normal işletme koşullarından kaynaklanan doğrudan emisyonlar belirtilmiştir. Bazı kirlenitçiler, ilgili SIC maddeleri grubu bakımından sistematik olarak mevcut değildir. ^a Yalnızca nikel dinitrat üretiminde												

Tablo 3.1: Bazı SIC maddelerinin üretiminde havaya yayılabilen başlıca kirlenitçiler

Ham ve yardımcı malzeme tedariki, depolaması, elleçlemesi ve hazırlığı

Olası emisyon kaynakları	Yayılması muhtemel kirlenitçiler
hammaddelerdeki safsızlıkların giderilmesi için damıtma kuleleri ile sıyırma kolonları üzerinde yer alan menfezler	
Ön karıştırma kaplarındaki menfezler (ör. toz, ağır metaller)	
Konteynır ve kapların doldurulması/boşaltılması (karayolu, demiryolu ve denizyolu tankerleri)	HNO ₃ , H ₂ SO ₄
Depolama tanklarının battaniyelenmesi	
Konveyör kaynaklı kayıplar	Partiküller
Taşmalardan kaynaklanan buharlaşma kayıpları	VOC'ler
Doldurma gereçleri ile yapılan elleçleme sırasındaki difüz emisyonlar	Partiküller
Stok sahalarından kaynaklanan difüz emisyonlar	Partiküller

Sentez/tepkime/kalsinasyon

Olası emisyon kaynakları	Yayılması muhtemel kirlenitçiler
Tepkime ekipmanlarında kullanılan ayrı menfezler (ör. yoğunlaştırıcılardan, alçaltma kaplarından, proses yıkama kulelerinden kaynaklanan pürj gazı, inert menfezleri)	
Katalizör hazırlama ve katalizör rejenerasyonu ile ilişkili menfezler	VOCs, CO _x , NO _x , SO _x
Ön karıştırma kaplarındaki menfezler (ör. toz, ağır metaller)	
Güvenli işletimi sürdürmeye yarayan tahliye cihazları (ör. basınç tahliye vanaları, patlama diskleri)	

Ürün ayrıştırma ve saflaştırma

Olası emisyon kaynakları	Yayılması muhtemel kirleticiler
Ayrıştırma ekipmanlarındaki menfezler (ör. damıtma kuleleri, sıyırma kolonları, kristalizatörler, yoğuşturucular)	
Katıların kurutulması ve elleçlenmesi	Partiküller
Saflaştırma yataklarının rejenerasyonu	CO _x , VOCs

Ürün elleçleme ve depolaması

Emisyon kaynakları hakkında ayrıntılı bilgi ESB MET-REF [8, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003]'te bulunabilir, ancak genel anlamda emisyonlar aşağıdakilerden kaynaklanabilmektedir:

Olası emisyon kaynakları	Yayılması muhtemel kirleticiler
Konteynır ve kapların doldurulması/boşaltılması (karayolu, demiryolu ve denizyolu tankerleri)	
Depolama tanklarının battaniyelenmesi	VOC'ler
Konveyör kaynaklı kayıplar	Partiküller
Taşmalardan kaynaklanan buharlaşma kayıpları	VOC'ler

Emisyonların azaltımı

Olası emisyon kaynakları	Yayılması muhtemel kirleticiler
Atık gaz yakma üniteleri (ör. termal yakım sonrası üniteleri, yakma fırınları)	Orijinal atık akışında bulunmayan ikincil kirleticiler (ör. dioksinler, partiküller) ve ayrıca yanma gazları
Atık suyun sıyırılması (hava veya akış ile)	Çözülmüş inorganiklerin gaz fazına aktarılması
Atık su kolektörlerinden giderler, dengeleme tankları	VOC'ler
Katı atık depolanması ve arıtılması	Partiküller

Altyapı

Olası emisyon kaynakları	Yayılması muhtemel kirleticiler
Ekipmanlardan (ör. kompresörler, pompalar, vanalar) kaçak kayıpları	
Soğutma kulelerinden geçen proses akışlarıyla kontaminte olan soğutma suyu (ör. ekipman sızıntısından)	
Çalışma alanı havalandırması birincil sağlık ve güvenlik konusudur. Havalandırma havasındaki kirletici yoğunlukları çok düşük olmasına rağmen, içerdiği yüksek hava hacimleri nedeniyle havaya önemli kütle salımlar olabilir	VOC'ler
Analizörler ve numune alma portları	
Erişim amaçlı ekipman tahliye ve temizliği (ör. bakım)	VOC'ler

Enerji

Olası emisyon kaynakları	Yayılması muhtemel kirleticiler
Buhar, ısı ve elektrik üretimine yönelik yakma üniteleri (ör. proses ısıtıcıları, fırınlar)	Atıkların yakılması durumunda, olağan yanma gazları (ör. CO _x , NO _x , SO ₂ , partiküller) ve diğer kirleticiler (ör. asit gazları, dioksinler)

Yönetim sistemleri

Yönetim sistemlerinin yetersizlikleri veya operatörlerin prosedürlere uymaması, proses aksaklıklarının veya müteakip olası hava emisyonlarına sebebiyet veren ilgili olaylara zemin hazırlayabilir.

3.1.1 Havaya yayılan difüz emisyonlar

Birçok SIC prosesinde katı malzemeler elleçlenmektedir ve konveyör sistemlerindeki bağlantılardan, stok sahalarından (ör. silikonların üretimindeki elementsel silikon tozu), paketlemeden vb. yayılan toz ve küçük partiküllerin yayılması birçok tesis için önemli bir sorundur.

Orta derecede yüksek buhar basıncına sahip gazların veya sıvıların elleçlendiği diğer proseslerin kapsamında flanşlardan, pompalardan, çalkalayıcılardan ve conta vanalardan, depolama tanklarından, tanker bağlantılarından, numune alma noktalarından, vs. asit gazları, amonyak, VOC'ler veya uçucu inorganik bileşiklerin salınma potansiyeli her zaman vardır. Bu kaçak salımlar, sızdırmazlık malzemelerinin gevşemesi veya kademeli olarak aşınması ve yıpranması, kötü işletim, bakım veya projelendirme veya ekipman arızası nedeniyle meydana gelebilmektedir. Kaza eseri gerçekleşen hatalı işletim veya ekipman arızası nedeniyle görülen malzeme salımları dışında, münferit ekipman aksamından kaynaklanan kaçak kayıplar genellikle küçüktür - ancak büyük ölçekli bir tesiste toplam etki çok önemli düzeye ulaşabilmektedir.

3.1.2 Havaya yayılan noktasal kaynak emisyonları

Diffüz emisyonlarda olduğu gibi, katı malzemelerin elleçlendiği birçok SIC üretim prosesinde proses menfezlerinden belirli miktarlarda toz, duman veya yağ partiküller salınır ve bunların bazıları ağır metal bileşikleri gibi toksik maddeleri içerir. Diğer SIC tesisleri ise; kaplardaki, depolama konteynerlerindeki ve azaltım sistemi egzozlarındaki proses menfezlerinden önemli miktarlarda asit gazları, amonyak veya uçucu inorganik veya organik bileşikler salmaktadır.

3.2 Su emisyonları

Yine, bir SIC üretim prosesini anlamaya yönelik genel yaklaşım (bkz. Şekil 2.1) su emisyonlarının kaynaklarının belirlenmesi için yararlı bir yapı sunmaktadır. Tüm kaynaklar için, yalnızca yüzey sularına (akarsular, göller, denizler) karışan atık su akışlarına, aynı zamanda doğrudan veya dolaylı olarak (toprağın kontaminasyonu yoluyla) yeraltı suyuna karışan istenmeyen deşarjlara da dikkat edilmelidir.

Tablo 3.2'de bazı SIC maddelerinin üretiminde alıcı sulara deşarj edilen atık su ile taşınabilen kirleticilere yer verilmektedir.

SIC üretilen maddeler	AOX	BOİ	KOİ	TOC	TSS	Anilin	Nitratlar	Fosfatlar	Sülfatlar	As	Ba	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Sb	V	Zn	Cl	CN	NaCl	NH ₄

[illegible]

Tablo 3.2: Bazı SIC maddelerinin üretiminde alıcı sulara deşarj edilen atık su ile taşınabilen kirleticiler

Su emisyonlarının kaynakları arasında aşağıdakiler yer alabilmektedir (özellikle prosese, ham ve yardımcı malzemelere ve kullanılan işletme koşullarına bağlı olarak):

Ham ve yardımcı malzeme tedariki, depolaması, elleçlemesi ve hazırlığı

Olası emisyon kaynakları	Yayılması muhtemel kirleticiler
Depolama tankı taşmaları	HNO ₃ , H ₂ SO ₄
Karıştırma kapları (ör. taşma, yıkama)	Pb(NO ₃) ₂
Yükleme/boşaltma sırasındaki dökülmeler	HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , Pb(NO ₃) ₂
Tank ve boru sistemlerinden kaynaklanan sızıntı	HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , Pb(NO ₃) ₂

Sentez/tepkime/kalsinasyon

Olası emisyon kaynakları	Yayılması muhtemel kirleticiler
Tepken çözücüye veya taşıyıcıya su eklendiğinde	
Proseste reaktör suyu oluşturulduğunda (ör. yoğunlaşma tepkimesinden)	Pb, NO ₃ ⁻ , KOI
Hammaddede su bulunduğunda	
Prosesteki pürj ve tahliye malzemeleri (başta ‘ana çözeltiler’)	
Organik buhar akımlarına su verilmesi	

Ürün ayırıştırma ve saflaştırma

Olası emisyon kaynakları	Yayılması muhtemel kirleticiler
Ürün yıkama ve ürün/atık izlerinin toplanılması için suyun kullanılması	VOC (KOİ)
Kullanılmış nötrleştirici maddeler (asit veya alkali)	
İyon değiştirici reçinelerin rejenerasyonu	NaCl
Çözücü geri kazanımı	

Ürün elleçleme ve depolaması

Emisyon kaynakları hakkında ayrıntılı bilgi ESB MET-REF [8, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003]'te bulunabilir, ancak genel anlamda emisyonlar aşağıdakilerden kaynaklanabilmektedir:

Olası emisyon kaynakları	Yayılması muhtemel kirleticiler
Depolama tankı taşmaları	
Yükleme/boşaltma sırasındaki dökülmeler	
Tank ve boru sistemlerinden kaynaklanan sızıntı	
Varil ve IBC'lerden dökülme	

Emisyonların azaltımı

Olası emisyon kaynakları	Yayılması muhtemel kirleticiler
Pissularda nötrleştirici maddelerin (asit veya alkali) kullanılabiliyor olması	NO_3^- , NO_2^- , Pb^{2+}
Hava azaltım sistemler (ör. kullanılan gaz yıkama kulesi çözeltisi)	
Çamur susuzlaştırma	
Contalardan, tamburlardan ve knock-out tamburlardan su tahliyesi	

Altyapı

Olası emisyon kaynakları	Yayılması muhtemel kirleticiler
Temizlik işlemleri (kapların, boruların ve diğer ekipmanların ör. bakım amaçlı erişimi kolaylaştırmak için yıkanması)	VOC (KOİ), Pb^{2+} , NO_3^-
Yangın söndürme suyu	
Zeminlerden yağmur suyu akışı	
Difüz kaynakları (örneğin proses ekipmanından dökülmeler, sızıntılar)	VOC (KOİ), Pb^{2+}
Mekanik ekipmanlardan kaynaklanan yağ (kompresörler, vs.)	Yağ
Vakum oluşturmaya yarayan buhar ejektörlerinden gelen yoğuşma sıvısının kontaminasyonu	
Vakum pompalarındaki sulu salmastralar	
Boru hatlarındaki buhar yoğuşmaları	
Ofislerden, yemekhanelerden, laboratuvarlardan ve atölyelerden kaynaklanan genel saha atık suları	BOI_5
Hidrokarbonların tutulması ve/veya asit gazlarının absorpsiyonu için su perdeleri	

Enerji

Olası emisyon kaynakları
Su soğutma sistemlerinin hidrokarbon kontaminasyonu (ör. ekipman kaçakları nedeniyle)

Kazan besleme suyunun tahliye havası (korozyon önleyiciler, biyositler ve kireç içeren)
Su demineralizasyon tesisindeki sızıntılar
Soğutma sistemi blöfö
Hammadde, ürün veya atıkla kontamine olmuş buhar yoğunlaşması (ör. ekipman kaçağı nedeniyle)

Yönetim sistemleri

Yönetim sistemlerinin yetersizlikleri veya operatörlerin prosedürlere uymaması nedeniyle oluşan proses aksaklıklarına veya kazalara bağlı olarak su emisyonları meydana gelebilmektedir.

Birçok SIC tesisinde küçük ve kolayca arıtılabilir sulu atık akışları vardır, ancak bunların bazılarında ağır metal bileşikleri veya kompleksleri gibi daha zorlu kirleticiler içeren atık su akışları vardır. Bu zorlayıcı atık su akışlarının oluşmasını engellemenin ilk etapta pratik olmadığı durumlarda, bunların ayrıştırılması ve ayrı olarak arıtılması gerekmektedir.

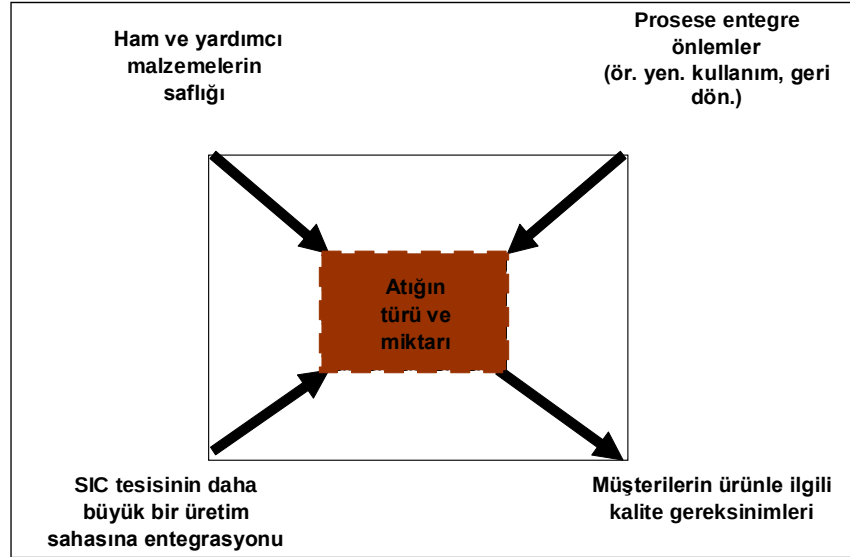
3.3 Atıklar

SIC üretiminden dolayı açığa çıkan atıkların biçimi, farklı katı maddelerden ciddi miktarda su içeren oldukça akışkan çamurlara kadar değişebilmektedir. Atıkların niteliği proses ile oldukça yakından ilişkilidir. Toksik organik maddelerin veya ağır metallerin varlığı nedeniyle atıklar çok tehlikeli olabilmektedir.

Kısım 2.2’de (Şekil 2.1) sunulan genel SIC üretim prosesinin bileşen parçaları, potansiyel atık kaynaklarının belirlenmesi için faydalı bir yapı sağlar ve bunlardan bazıları aşağıda sıralanmaktadır.

Şekil 3.1’de tipik SIC tesisinde üretilen atıkların türü ve miktarının aşağıdaki öğelere yoğun biçimde bağlı olduğu gösterilmektedir:

- ham ve yardımcı malzemelerin saflığı
- atığın azaltılması için prosese entegre önlemlerin alınması (ör. yeniden kullanım, geri dönüşüm)
- SIC tesisinin daha büyük bir üretim sahasına entegrasyonu
- müşterilerin ürünle ilgili kalite gereksinimleri



Şekil 3.1: Tipik SIC tesisindeki atık türü ve miktarının bağlı olduğu etkenler

Atıkların kaynakları arasında aşağıdakiler yer alabilmektedir (özellikle prosese, ham ve yardımcı malzemelere ve kullanılan işletme koşullarına bağlı olarak):

Ham ve yardımcı malzeme tedariki, depolaması, elleçlemesi ve hazırlığı

Olası atık kaynakları	Yayılması muhtemel kirleticiler
Şartnameye uymayan hammaddeler	
Atık ambalaj (ör. kullanılmış varil, çuval)	Ağır metaller, nitratlar, VOC'ler
Tanklarda ürün polimerleşmesi	

Sentez/tepkime/kalsinasyon

Olası atık kaynakları	Yayılması muhtemel kirleticiler
Kullanılmış katalizör ve katalizör desteği. Katalizörler kimyasal etkisizleşmeye, fiziksel bozunmaya veya kirlenmeye bağlı olarak kullanım dışı hale gelebilirler. Katalizörlerin bileşimi büyük ölçüde değişkenlik göstermektedir ve genellikle SIC sektöründe çok gizli tutulmaktadır. Pek çoğunun temelinde pahalı ve egzotik metaller yer alır ve geri kazanımı gerekli kılar (sahada veya saha dışında)	
Ekipmanların içinde veya dışındaki korozyondan kaynaklanan ürünler (ör. demir ve diğer metallerin oksitleri)	

Ürün ayrıştırma ve saflaştırma

Olası atık kaynakları	Yayılması muhtemel kirleticiler
Kullanılan saflaştırma ortamı. Su veya istenmeyen yan ürünler (örneğin aktif karbon, moleküler elek artıkları, filtre ortamı, nem alıcılar, iyon değiştirici reçineler) gibi safsızlıkları gidermek için çeşitli ortamlar kullanılır.	Aktif karbon
İstenmeyen yan ürünler	
Proses artıkları (ör. damıtma kulelerinden gelen artıklar, katran ve balmumu, reaktör kaplarındaki çamurlar) Bunların yan ürün, başka bir prosese yönelik hammadde veya yakıt değeri olabilmektedir.	
Kullanılmış ayırıcılar (ör. çözücüler - bunlar geri kazanım/yeniden kullanım veya kalorifik değerin elde edilmesi için yakıt olarak kullanım bakımından için değerli olabilirler)	
Şartnameye uymayan ürünler	Patlayıcı atığı

Ürün elleçleme ve depolaması

Emisyon kaynakları hakkında ayrıntılı bilgi ESB MET-REF [8, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003]'te bulunabilir, ancak genel anlamda emisyonlar aşağıdakilerden kaynaklanabilmektedir:

Olası atık kaynakları	Yayılması muhtemel kirleticiler
Atık ambalaj (ör. kullanılmış varil, çuval)	Patlayıcı atığı
Tanklarda ürün polimerleşmesi	

Emisyonların azaltımı

Olası atık kaynakları	Yayılması muhtemel kirleticiler
Döküntü temizliği için kullanılan adsorbanlar	
Hava kirleticilerin azaltımı ile üretilen katılar (ör. elektrostatik toz tutuculardan veya torba filtrelerden kaynaklanan toz)	
Su kirleticilerin azaltımı ile üretilen katılar (ör. atık sudan, süzgeç kekinden çöktürülen katalizör katıları)	PbCO ₃ , PbSO ₄

Altyapı

Olası atık kaynakları	Yayılması muhtemel kirleticiler
Hizmetten çıkarılan tesis ekipmanları	
İnşaat malzemeleri (ör. metal, beton, izolasyon)	
Ofislerden, yemekhanelerden ve laboratuvarlardan kaynaklanan genel saha atıkları	Kentsel atık
Kullanılmış temizlik maddeleri	Fosforik asit
Kullanılmış yağlar (kayganlaştırma, hidrolik, vs.)	Kullanılmış yağ
Kullanılmış ısı transfer akışkanları	

Olası atık kaynakları	Yayılması muhtemel kirleticiler
Fırınlardan, ısıtıcılardan ve diğer yakma ekipmanından kaynaklanan kül/kurum	

Yönetim sistemleri

Yönetim sistemlerinin yetersizlikleri veya operatörlerin prosedürlere uymaması nedeniyle oluşan proses aksaklıklarına veya kazalara bağlı olarak atıklar açığa çıkabilmektedir.

3.4 Koku ve toz emisyonları

Bazı SIC tesislerinde yerel düzeyde belirli kaygılar ortaya çıkabilecek olmakla birlikte, koku ve toz kaynaklı kirlilikler SIC sektöründe genel sorun oluşturmazlar.

3.5 Enerji tüketimi

SIC sektöründe enerji tüketimi, imal edilen ürünlere ve kullanılan proseslere bağlı olarak ciddi şekilde değişkenlik göstermektedir.

Diğer kimya sektörlerine kıyasla SIC sektöründe genel olarak yüksek miktarda enerji tüketilmez. Yalnızca kalsinasyon işlemlerinden yararlanılması durumunda enerji önemli bir faktör haline gelir (ör. bazı inorganik pigmentlerin üretiminde).

Enerji tüketimine ve geri kazanımına ilişkin örnekler Bölüm 6'da yer almaktadır.

SIC sektöründe enerji, ekipmanlara (ör. motorlar, pompalar, vanalar, ısıtıcılar, tahrik motorları ve regülatörler) güç verilmesi için elektrikten veya buhar ya da sıcak su temini amacıyla fosil yakıtlardan (büyük oranda doğal gaz) meydana gelir.

3.6 Su tüketimi

SIC sektöründe su tüketimi, imal edilen ürünlere ve kullanılan proseslere bağlı olarak ciddi şekilde değişkenlik göstermektedir.

Diğer kimya sektörlerine kıyasla SIC sektöründe genel olarak yüksek miktarda su tüketilmez. Yalnızca yıkama işlemlerinden yararlanılması durumunda su önemli bir faktör haline gelir.

Su tüketimine ve geri kazanımına ilişkin örnekler Bölüm 6'da yer almaktadır.

3.7 Tüketim ve emisyon düzeylerini etkileyen etkenler

Bu belgenin örnekleyici kısımlarında (Bölüm 6) yer alan tüketim ve emisyon düzeylerinden bazılarında sunulan aralıklar ciddi ölçüde geniştir ve bu durum fabrika performansının karşılaştırmasını oldukça zorlaştırmaktadır. Bu değişkenliğin büyük bölümü bir dizi etkenin etkisi ile açıklanmaktadır. Bu etkenlerin anlaşılması, SIC proseslerinden elde edilen tüketim ve emisyon verilerinin yorumlanması bakımından önemlidir ve dolayısıyla bu verileri kısa açıklamalar izlemektedir.

Atık emisyonu düzeylerine etki eden etkenlerle ilgili olarak, bu bölümün başlarında yer alan Kısım 3.3'e başvurulması önerilir.

3.7.1 Tesis sınırının tanımı ve entegrasyon derecesi

SIC tesisleri, daha büyük bir sanayi (tipik olarak kimya) kompleksinde yer alarak o kompleksin şebeke hizmetleri (ör. buhar, elektrik, soğutma suyu, oksijen ve azot gibi endüstriyel gazlar) ve atık su/gaz arıtımı gibi hizmetlerinden yararlanabildikleri gibi, kendine özel şebeke ve azaltım sistemlerine sahip olan tamamen bağımsız ve kendine yeten tesisler de olabilmektedir. Daha büyük bir sanayi kompleksine entegrasyon durumunda belirli düşük değerli veya potansiyel atık akışları geri kazanılabilmekte ve kullanılabilmekte veya satılabilir ürünler haline işlenerek bertaraf gereksinimini ortadan kaldırabilmektedir.

3.7.2 Tüketim ve emisyon düzeylerinin belirlenmesi

Tüketim ve emisyonların ölçülmesi ve raporlanmasına yönelik için standartlaştırılmış yöntemlerin bulunmaması nedeniyle doğrudan karşılaştırma yapılması zordur.

Tüketimlerle ilgili olarak (özellikle su ve enerji bakımından), aynı sahada birden fazla tesisi işleten şirketler münferit SIC tesislerinin tüketim düzeylerini her zaman ölçmeyebilmekte ve sadece genel saha tüketimleri hakkındaki bilgilere sahip olabilmektedir.

Kanalize edilmeyen (kaçak) emisyonlar, emisyon noktası kaynaklarının (flanşlar, vanalar, pompalar, vs.) sayısının belirlendiği ve içerilen sıvıya ait standart emisyon faktörlerinin uygulandığı bir tekniğe dayalı olarak doğrudan ölçüm veya tahmin bazında raporlanabilmektedir. Farklı ölçüm ve raporlama metodolojilerinden yararlanılması durumunda, benzer faaliyetler bakımından çok farklı bariz emisyon düzeyleri ortaya çıkabilmektedir. Bununla birlikte, malzeme bakiyelerinden yararlanılması çoğunlukla ölçümlerden daha iyi sonuç verir.

3.7.3 Atığın tanımı

'Atığı' meydana getiren olgunun tanımı, raporlanan emisyonlar ve müteakip fabrika karşılaştırmaları üzerinde anlamlı etkiye sahip olabilmektedir.

Katı atık üretimi ve bertarafı, birçok işletmecinin aşağıda örnekleri verilen hususlarda eksiksiz bilgi sağlaması gerektiriyor olması nedeniyle özellikle karmaşıktır:

- tehlikeli atıklar
- kullanılmış katalizör ve nem alıcılar
- hurda metaller
- ambalaj malzemeleri
- ofis atıkları.

Diğer yerlerde ise, raporlama gereksinimleri yalnızca bu atık kategorilerinden gazlarının ölçülmesi ve kontrolü ile ilgilidir. Bazı durumlarda, kullanılmış katalizörler bertaraf edilmek yerine saha dışı rejenerasyon ve/veya değerli metal geri kazanımı için kullanılmaktadır ve bunlara ilişkin değerlendirme yapılması güçtür. Benzer biçimde, yüksek entegrasyona sahip kimyasal madde üretimi sahalarında yer alan SIC tesislerinin atık akışlarını ürüne dönüştürme konusunda daha fazla olanağa sahip olmaları nedeniyle daha az atık ürettikleri görülebilmektedir.

4 MET TESPİTİNDE GÖZ ÖNÜNE ALINMASI GEREKEN ORTAK TEKNİKLER

Bu bölümde belge kapsamında yer alan sektörde üst düzey çevre korumasını sağlama potansiyeline sahip olduğu genel olarak düşünülen teknikler açıklanmaktadır. Yönetim sistemleri, prosese entegre teknikler ve boru sonu önlemleri bu kapsamda yer alıyor olmakla birlikte, optimum sonuçlar araştırılıyorken bu üçü arasında belirli oranda çakışma mevcut olmaktadır.

Malzemelerin ve enerjinin yeniden kullanımının yanı sıra; önleme, kontrol, en aza düşürme ve geri dönüştürme prosedürleri de göz önünde tutulmaktadır.

EKÖK hedeflerinin başarılması için teknikler tek başlarına ya da kombinasyonlar halinde sunulabilmektedir. Yönergeye ait Ek IV'te MET tespiti dikkate alınması gereken bir dizi genel hususu sıralanmakta olup, bu bölümdeki teknikler kapsamında bu hususlardan bir veya daha fazlası ele alınmaktadır. Her bir tekniği ana hatlarıyla belirtmek ve tekniklerin karşılaştırılmasına ve Yönergede verilen MET tanımına göre nesnel bir değerlendirme yapılmasına olanak tanımak amacıyla mümkün olması ölçüsünde standart bir yapı kullanılmaktadır.

Bu bölümün içeriğinde teknikler eksiksiz biçimde listelenmez ve MET çerçevesinde eşit derecede geçerliliğe sahip olan başka teknikler de mevcut olabilir veya geliştirilebilir.

Her tekniğin ana hatlarıyla açıklanmasında Tablo 4.1'de görüldüğü gibi genel olarak standart bir yapıdan yararlanılmaktadır:

Göz önünde tutulan bilginin türü	Dahil edilen bilginin türü
Tanım	Tekniğin teknik açıklaması
Elde edilen çevresel yararlar	Elde edilen emisyon değerleri ve verimlilik performansı da dahil olmak üzere, teknik (proses veya azaltım) ile ele alınacak başlıca çevresel etki(ler). Tekniğin diğerlerine kıyasla çevresel yararları
Çapraz-medya etkileri	Tekniğin uygulanmasının yol açtığı olası yan etkiler ve dezavantajlar. Tekniğin çevre sorunlarına ilişkin olarak diğerlerine kıyasla sahip olduğu ayrıntılar
Operasyonel veriler	Tüketim ve emisyonlar/atıklar (hammadde, su ve enerji) ile ilgili performans verileri. Güvenlik ile ilgili hususlar, tekniğin işletilebilirlik kısıtları, çıktı kalitesi vb. dahil olmak üzere tekniğin nasıl işletileceği, bakımının yapılacağı ve kontrol edileceğine ilişkin diğer yararlı bilgiler.
Uygulanabilirlik	Tekniğin uygulanmasında ve iyileştirilmesinde yer alan faktörlerin dikkate alınması (ör. alan kullanılabilirliği, prosese özgüllük)
Ekonomi	Tekniğin kapasitesiyle ilgili olarak maliyetler (yatırım ve işletme) ve olası tasarruflar (ör. düşük hammadde tüketimi, atık ücretleri) hakkındaki bilgiler
Uygulamanın itici gücü	Tekniğin uygulanmasına ilişkin olarak çevresel nedenlerin dışında kalan nedenler (ör. mevzuat, üretim kalitesini iyileştirme)
Örnek fabrikalar	Tekniğin kullanıldığı bildirilen fabrikalara referans
Referans literatür	Tekniğe ilişkin daha ayrıntılı bilgilerin yer aldığı literatür

Tablo 4.1: Bölüm 4'te açıklanan her tekniğe ilişkin bilgi kısıtları

4.1 Bu bölümün yapısı

Bu bölümün yapılandırılması ve SIC sektöründe kullanılabilecek olan çevreye yararlı tekniklerin organize edilmesi için pek çok olası yöntem vardır. Aşağıda kullanılan yapının SIC için uygun olduğu değerlendirilmektedir.

Teknikler, Kısım 2.1'de sunulan SIC üretim prosesinin anlaşılabilmesi için genel yaklaşıma uygun olarak sunulmaktadır ve dolayısıyla teknikler aşağıdaki ana başlıklar altında düzenlenmişlerdir:

- ham ve yardımcı malzeme tedariki, depolaması, elleçlemesi ve hazırlığı
- sentez/tepkime/kalsinasyon
- ürün ayrıştırma ve saflaştırma
- ürün elleçleme ve depolaması
- emisyonların azaltımı (atık arıtımı da dahil olmak üzere)
- altyapı
- enerji
- sınır ötesi teknikler.

Birçok teknik kapsamında bu sorunlardan birkaçı doğrudan veya dolaylı olarak ele alınıyor olduğundan, sunulan teknikler çevresel sorunlara (ör. havaya, suya, toprağa yayılan emisyonlar, enerji verimliliği) göre gruplandırılmamıştır. Bunlar, prosese entegre ve boru sonu teknikler halinde de gruplandırılmamışlardır, zira bu iki kategori arasında belirgin bir çizgi bulunmayabilmektedir. Okuyucular, bu bölümde sunulan bir tekniğin hangi kategoriye ait olduğu konusunda kendi muhakemelerini yürütmek için bu belgenin 2.4 ve 2.5 Kısımlarına başvurabilirler.

Genel yaklaşıma ilişkin olarak birkaç başlığa sığdırılabilecek olan teknikler, 'sınır ötesi teknikler' başlığı altında gruplandırılmıştır.

4.2 Ham ve yardımcı malzeme ile mamul ürünlerin tedariki, depolaması, elleçlemesi ve hazırlığı

4.2.1 Konteynırların/varillerin geri dönüştürülmesi veya yeniden kullanılması

Tanım

Kimyasalların ve katkı maddelerinin tedarikçileri, geri dönüşüm veya yeniden kullanım için boş konteynırlarını/varillerini (ör. plastik, ahşap, metalden yapılmış) geri almaktadır.

Malzeme davranışı dikkate alınarak mümkün olan en büyük boyutlu konteynır kullanılmaktadır. Bazı higroskopik katı malzemeler kendi yarattıkları basınç nedeniyle büyük konteynırlarda beton benzeri bloklar oluşturabilmektedir (ör. NaCl, FeSO₄, siyanürler). Diğer malzemeler (ör. sodyum azit, nitratlar) belirli oranda patlama veya beklenmeyen kimyasal tepkime riski barındırabilmektedir (ör. nemli havada kendiliğinden tutuşan kömür).

Elde edilen çevresel yararlar

- atık azaltımı.

Çapraz-medya etkileri

Konteynırların başkaca bir temizlikten geçirilmeksizin iade edilmeleri halinde, hiçbir çapraz-medya etkisi söz konusu olmaz.

Uygulanabilirlik

Teknik, yalnızca belirli bir boyuttan (60 litre) başlayan variller ve konteynırlar gibi ‘sert’ ambalajlar için geçerlidir ve çuvallar bakımından genellikle geçerli değildir. Sadece bazı büyük çuvallar özel koşullar altında temizlenebilir ve geri dönüştürülebilir.

Taşınan ürünün doğası gereği (örneğin toksik/tehlikeli ise) konteynırların/varillerin geri dönüştürülmesi ile ilgili olarak genellikle kısıtlamalar söz konusu olmaktadır. Aynı tip ürün için konteynırların/varillerin yeniden kullanımı genellikle sorunlu görülmemektedir. Bazı ülkelerde (ör. İspanya) ambalajdaki herhangi bir önemli toksik/tehlikeli (ham ve yardımcı) malzeme içeriği, 'boş' ambalajın zehirli atık olarak bertaraf edilmesini zorunlu kılabilir.

Bu teknik yeni ve mevcut tesislerde uygulanır. Konteynırların/varillerin coğrafi menşeye bağlı olarak tekniğin kullanımı ekonomik açıdan elverişli olmayabilmektedir.

Ekonomi

Ekonomik veriler sahadan sahaya farklılık gösterir ve tedarikçi ile mutabık kalınan koşullara göre değişir.

Uygulamanın itici gücü

- atığın önlenmesi ve geri dönüştürülmesi ile ilgili programlar ve ambalaj atığı yönetmelikleri

Örnek fabrikalar

- Clariant fabrikası, Almanya.

Referans literatür

[9, Vito, 2001]

4.2.2 Kullanılmış ‘yumuşak’ ambalaj malzemesinin geri dönüşümü

Tanım

Bazı şirketler (örneğin Almanya’da) çok sayıda toplama noktasını işletmektedir ve SIC üreticileri buralara örnek olarak kendi kimyasal madde ve katkı maddesi tedarikçilerinden almış oldukları boş ‘yumuşak’ ambalaj malzemelerini (ör. plastik, ahşap, kağıttan mamul) getirebilmektedir. Toplanan malzemeler daha sonra bu şirketler tarafından malzeme olarak geri dönüştürülmekte (ör. kağıt fabrikaları, geri dönüşüm plastikleri) veya termal olarak oksitlenmektedir (yakılmaktadır).

Elde edilen çevresel yararlar

- atık miktarının azaltılması

Çapraz-medya etkileri

‘Yumuşak’ ambalaj malzemelerinin başkaca bir temizlikten geçirilmeksizin iade edilmeleri halinde, aşağıdaki çapraz-medya etkisi söz konusu olabilir:

- 'yumuşak' ambalajda kalan kontaminasyon nedeniyle ambalajın geri dönüştürülmesi halinde (ör. kağıt fabrikası, yakma fırını) kirleticilerin havaya ve/veya suya salınması.

Uygulanabilirlik

Bu prosedür, yeniden kullanım için temizlenemeyen ve toksik/tehlikeli maddelerle kontamine olmamış durumdaki küçük ve 'yumuşak' ambalaj malzemeleri için geçerlidir.

Ekonomi

Ambalaj malzemelerini geri dönüştüren şirketlerin hizmetlerinden yararlanan SIC şirketleri, Almanya'da satışı yapılan kendi 'yumuşak' ambalaj malzemeleri için lisans ücreti öderler.

Uygulamanın itici gücü

Almanya'da yürürlükte bulunan 'Verpackungsverordnung' şartlarının yerine getirilmesi için atığın önlenmesi ve geri dönüştürülmesi ile ilgili programlar ve ambalaj atığı yönetmelikleri

Örnek fabrikalar

- Clariant fabrikası, Almanya.

4.2.3 Sıvının ve sıvılaştırılmış gazın depolaması

ESB MET-REF [8, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003] kapsamında yer alan Kısım 4.1'de sıvıların ve sıvılaştırılmış gazların depolanması ile ilgili olarak SIC sektöründe üst düzey çevre korumasını sağlama potansiyeline sahip olduğu genel olarak düşünülen teknikler açıklanmaktadır.

4.2.4 Sıvının ve sıvılaştırılmış gazın aktarılması ve elleçlenmesi

ESB MET-REF [8, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003] kapsamında yer alan Kısım 4.2'de sıvıların ve sıvılaştırılmış gazların aktarılması ve elleçlenmesi ile ilgili olarak SIC sektöründe üst düzey çevre korumasını sağlama potansiyeline sahip olduğu genel olarak düşünülen teknikler açıklanmaktadır.

4.2.5 Katıların depolanması

ESB MET-REF [8, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003] kapsamında yer alan Kısım 4.3'te katıların depolanması ile ilgili olarak SIC sektöründe üst düzey çevre korumasını sağlama potansiyeline sahip olduğu genel olarak düşünülen teknikler açıklanmaktadır.

4.2.6 Katıların elleçlenmesi

ESB MET-REF [8, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003] kapsamında yer alan Kısım 4.4'te katıların elleçlenmesi ile ilgili olarak SIC sektöründe üst düzey çevre korumasını sağlama potansiyeline sahip olduğu genel olarak düşünülen teknikler açıklanmaktadır.

4.3 Sentez/tepkime/kalsinasyon

4.3.1 Hammaddelerin ikamesi

Tanım

Besleme akımındaki safsızlıkların atık üretimine katkıda bulunuyor olması nedeniyle, en yaygın ikame yöntemlerinden biri daha yüksek saflıktaki hammaddenin kullanılmasıdır.

Bu ise, aşağıdaki önlemlerin kombinasyonu ile sağlanmaktadır:

- daha iyi kalitedeki hammadde temini için tedarikçiler ile birlikte çalışılması
- tesisin saflaştırma ekipmanları ile donatılması
- su kirliliğinin azaltılması amacıyla hammaddeleri daha az toksik ve suda daha az çözünebilir malzemelerle ve kaçak emisyonlarının azaltılması amacıyla daha az uçucu malzemelerle ikame edilmesi.

Elde edilen çevresel yararlar

SIC üretiminde kullanılan bazı hammaddelerin ikamesi veya kullanımdan kaldırılması, aşağıdaki faydaların bir kombinasyonunun elde edilmesiyle sonuçlanabilir:

- üretilen atığın miktarının azaltılması
- havaya yayılan emisyonların azaltılması
- alıcı suya yayılan emisyonların azaltılması

Çapraz-medya etkileri

- hammaddelerin saflaştırılmasında enerji ve malzeme kullanımı

Uygulanabilirlik

Uygulanabilirlik, özellikle satın alınan ikame hammaddelerin maliyetine veya hammaddeyi saflaştırmak için tesiste gereksinim duyulan saflaştırma ekipmanının maliyetine bağlıdır.

Bilinen safsızlıkların tüm emniyet ve güvenlik koşulları altında gerekli ürünün elde edilmesinde çok büyük öneme sahip olabileceğinden dolayı (ör. kristallerin biçim ve boyutu üzerindeki etki), patlayıcı üretiminde hammaddelerin ikamesi mümkün olmayabilmektedir (bkz. Kısım 6.4).

Ekonomi

Saflaştırma ekipmanının sahada kurulması ve işletilmesi maliyeti.

Atık arıtımındaki maliyetlerin düşürülmesi, kullanılan bazı hammaddelerin ikame edilmesi veya kullanılmaması ile sağlanabilir. Bununla birlikte, daha saf hammaddenin maliyetlerindeki artışa bağlı olarak bu durum fazlasıyla dengelenebilmektedir.

Uygulamanın itici gücü

Temizleme sıklığının daha düşük olması nedeniyle üretim süresi azalmaktadır.

Örnek fabrikalar

- CyPlus, Almanya (bkz. Kısım 6.5.4.10)
- fosfor triklorür (PCl_3) üretim tesisleri (bkz. Kısım 6.2.2.2.1.1 ve Kısım 6.2.4.4): düşük organik safsızlıklara sahip olan fosfor hammaddenin kullanılması, üretilen PCl_3 'ün tonu başına reaktörde daha az katranlı kütle kalması ile sonuçlanır.

4.3.2 Reaktör veriminin artırılması

Tanım

Reaktörün verimini belirleyen en önemli parametrelerden biri karıştırma işleminin kalitesidir.

Karıştırma işlemi aşağıdaki önlemlerin kombinasyonu ile daha iyi hale getirilmektedir:

- reaktöre bölmelerin yerleştirilmesi
- çalkalayıcıya uygun devir sayısına sahip bir motorun takılması (bazı durumlarda yüksek devir sayısına sahip motor takılması anlamına geliyorken, bazı durumlarda düşük devir sayısına sahip motor takılması anlamına gelir - örneğin viskoz ortamda yüksek devir sayısı ile karıştırma yapılması verimi düşürebilir; örnek olarak kovuklanma etkisi nedeniyle)
- farklı kanatçık tasarımının kullanılması
- çoklu pervanelerin takılması
- pompa devridaimi
- reaktördeki kalma süresini eşitlemek için hammadde dağıtıcısı eklenmesi
- ideal tepken yoğunlaşmasına yakın bir anda hammadde akışlarının eklenmesi.

Elde edilen çevresel yararlar

- hammadde tüketiminin azaltılması
- istenmeyen yan ürünleri meydana getiren ikincil tepkimelerden kaçınılması

Çapraz-medya etkileri

- karıştırıcı plakalarının şekli ve sayısı ve motorun/motorların devir sayısı enerji tüketimi üzerinde etkilidir.

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

- yeni ekipmanların montaj maliyeti (ör. bölmeler veya yüksek devir sayılı motor)

Uygulamanın itici gücü

Daha yüksek verim elde ederek ve daha az atık üreterek üretim maliyetlerinin düşürülmesi.

4.3.3 Katalizör sistemlerinin iyileştirilmesi

Tanım

Katalizör sistemi, reaktördeki kimyasal dönüşümlerin veriminde kritik rol oynar.

Katalizör sistemi aşağıdaki önlemlerin kombinasyonu ile daha iyi hale getirilmektedir:

- alternatif kimyasal tertiplerden ve fiziksel özelliklerden yararlanılması (katalizör sisteminin verimini ve ömrünü önemli ölçüde iyileştirmek amacıyla)
- yan ürün oluşumunun önlenmesini veya azaltılmasını sağlayan bir katalizör sisteminin kullanılması
- ağır metal katalizörleri yerine soy metal katalizörlerin kullanılması (ağır metallerle kontamine olmuş atık suyu ortadan kaldırmak veya miktarını azaltmak amacıyla)
- daha aktif bir katalizör biçiminin kullanılması (katalizatörün aktivasyonu sırasındaki emisyonları ve sıvı atıkları ortadan kaldırmak veya azaltmak amacıyla).

Elde edilen çevresel yararlar

- düşük katalizör kullanımı
- artık/yan ürün oluşumunun önlenmesi veya azaltılması
- atık sudaki ağır metal içeriğinin azaltılması
- katalizör aktivasyonu sırasında emisyonların ve sıvı atıkların azaltılması veya ortadan kaldırılması
- tepkime için düşük enerji gereksinimi

Çapraz-medya etkileri

- yok.

Uygulanabilirlik

Katalizör kullanılan ve/veya teknik olarak katalizör sistemi kullanılabilen tepkime proseslerinde genel olarak uygulanabilir.

4.3.4 Proseslerin optimizasyonu

Tanım

Tepkimeleri ve yeni hammaddelerin kullanımını optimize eden proses değişiklikleri atık üretim ve salımını azaltmaktadır. Çoğu SIC tesisinde, prosesin sürekli olarak analiz edildiği ve manüel kontrol sistemlerine göre daha hızlı ve doğru müdahalenin yapıldığı bilgisayar kontrollü sistemler kullanılmaktadır. Bu sistemler genellikle otomatik çalıştırma, kapatma ve ürün değiştirme işlemlerini yapabilmekte ve böylece şartnameye uymayan ürünlerin üretimini en aza düşürerek prosesi hızla kararlı duruma getirebilmektedir.

Diğer proses optimizasyonu önlemleri arasında aşağıdakiler yer alır:

- havalandırma gazı kayıplarının en aza düşürülmesi amacıyla kesikli doldurma sırasında reaktör ve depolama tankı havalandırma hatlarının dengelenmesi
- verimi artırmak, emisyonları düşürmek ve atığı azaltmak amacıyla tepken ve ayıraç ilave etme işlemlerinin sıraya konulması (kesikli proseslerde)
- daha sonraki partilerin temizlik işlemlerini ve çapraz kontaminasyonunu en aza düşürmek için sıralamanın optimizasyonu (kesikli proseslerde)

Elde edilen çevresel yararlar

- havaya yayılan emisyonların azaltılması
- suya karışan emisyonların azaltılması
- su tüketiminin azaltılması
- atık azaltımı.

Çapraz-medya etkileri

- yok.

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

4.4 Emisyonların azaltımı

Bu kısım aşağıdakilerden oluşur:

- atık su arıtma teknikleri (bkz. Kısım 4.4.1)
- atık gaz arıtma teknikleri (bkz. Kısım 4.4.2)
- kombine atık su ve atık gaz arıtma teknikleri (bkz. Kısım 4.4.3)
- sıvı (susuz) ve katı artıkların arıtma teknikleri (bkz. Kısım 4.4.4).

4.4.1 Atık su arıtma teknikleri

[21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003]

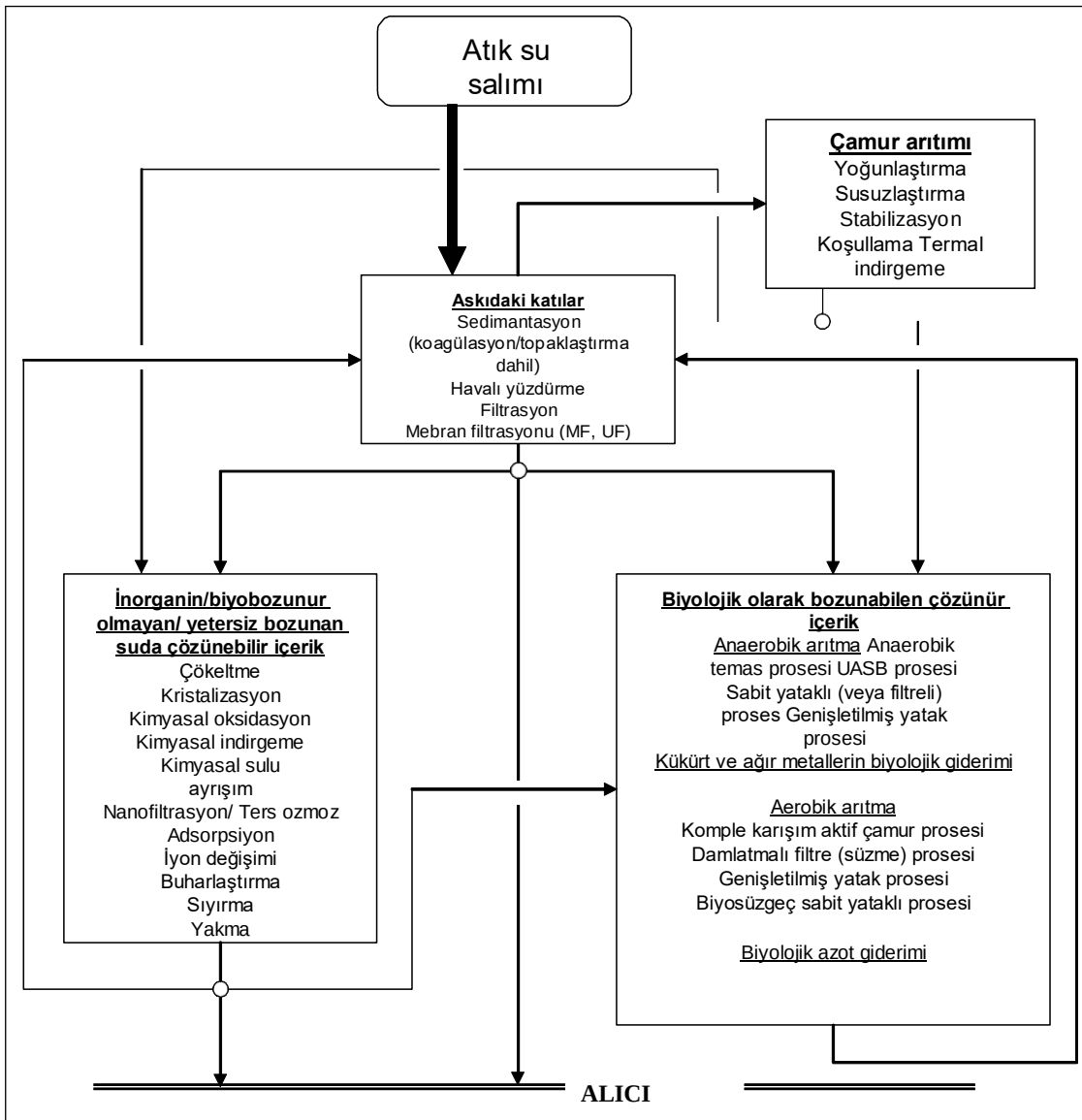
Atık su arıtma tekniklerinin tanımında mantıksal bir sıralama yapılması amacıyla, Kısım 2.5.3'te ve Tablo 2.3'te belirtildiği gibi kirletici ve ona ait tipik arıtma teknolojisi arasındaki ilişki referans alınmaktadır. Kontaminantların atık suda izlenecek olan yolu Şekil 4.1'de gösterilmektedir.

Atık suyun ve yağmur suyunun **birinci arıtma adımı** -ve bazen aynı zamanda son adımı - **ayırıştırma veya durultma tekniklerini** kullanarak askıdaki katıların su akışından ayrıştırılmasıdır.

SIC sektöründe kullanılabilen ayırıştırma veya durultma teknikleri şunlardır:

- katıların sedimantasyonu (bkz. Kısım 4.4.1.1.1)
- havalı yüzdürme (bkz. Kısım 4.4.1.1.2)
- filtrasyon (bkz. Kısım 4.4.1.1.3)
- membran filtrasyonu (mikrofiltrasyon veya ultrafiltrasyon) (bkz. Kısım 4.4.1.1.4).

Bu teknikler esas olarak diğer işlemlerle kombinasyon halinde halinde ve birinci ya da son durultma adımı olarak kullanılırlar. Birinci adım olarak bunlar, örneğin, diğer atık su arıtma tesislerini katıların yol açtığı hasara, tıkanmaya veya tortulanmaya karşı korurlar. Son adım olarak ise bunlar, önceki arıtma işlemi veya prosesi sırasında oluşan katıların giderir veya daha sonraki biyolojik arıtma öncesinde yağı giderirler. Bunlar çoğunlukla, katılara aktarılmalari (ör. çökeltme) durumunda çözünebilen kirleticilere uygulanan arıtma tekniklerini izlerler.



Şekil 4.1: Kontaminantlarla ilgili olarak atık su arıtma teknikleri

Katı içermeyen (yağsız) atık su, biyolojik olarak bozunabilen ve biyolojik olarak bozunamayan kısma ayrıştırılabilir ya da biyolojik olarak bozunabilirliği engelleyen kontaminantlar ayrıca arıtmak üzere ayrıştırılabilir.

Biyolojik olarak bozunabilir olmayan atık su kısmı ile ilgili arıtma tesisleri aşağıda örnekleri fiziksel ve/veya kimyasal işlemlere dayalıdır:

- çökeltme/sedimentasyon/filtrasyon (bkz. 4.4.1.2.1, 4.4.1.1.1 ve 4.4.1.1.3 Kısımları)
- kristalizasyon (bkz. Kısım 4.4.1.2.2)
- kimyasal oksidasyon (bkz. Kısım 4.4.1.2.3)
- kimyasal indirgeme (bkz. Kısım 4.4.1.2.4)
- nanofiltrasyon/ters ozmoz (bkz. Kısım 4.4.1.2.5)
- adsorpsiyon (bkz. Kısım 4.4.1.2.6)
- iyon değişimi (bkz. Kısım 4.4.1.2.7)
- buharlaştırma (bkz. Kısım 4.4.1.2.8)
- sıyırma (bkz. Kısım 4.4.1.2.9)
- yakma (bkz. Kısım 4.4.1.2.10)

SIC tesisinde yeterli arıtma yapılmasının ardından, atık su akışı ya alıcı ortama ya da sonraki merkezi biyolojik AAT'ne veya belediye ait AAT'ne deşarj edilir.

SIC sektöründeki atık suyun içeriği büyük oranda inorganik ve biyoçözünür değildir.

Biyobozunabilir atık su - veya biyoçözünür olmama nedeni giderildikten sonra kalan atık su kısmı - normal olarak örnekleri aşağıda verilen biyolojik proseslere dayalı merkezi olan ya da olmayan arıtma tekniklerinden geçirilir:

- anaerobik biyolojik
- aerobik biyolojik
- nitrifikasyon/nitrat giderme.

Bu biyolojik prosesler CWW MET-REF kapsamında açıklanmaktadır [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Bozunan atık su biyolojik arıtma tesisinden ayrılır ve durultma safhasına yönlendirilir.

Çoğu atık su arıtma tekniği, birçok durumda kimyasallardan oluşan arıtma yardımcılarının kullanılmasını - veya isteğe bağlı olarak kullanılmasını - gerektirir veya arıtma ortamının/ekipmanların kimyasalların salınmasına yol açabilen rejenerasyon gereksinimi söz konusudur. Bu yardımcılar veya proses adımları, genellikle lokal koşullara bağlı olarak, arıtma tekniğinin kullanımı ile ilgili değerlendirme yapılırken hesaba katılması gereken kirliliği üretebilmektedirler. Dolayısıyla, arıtma yardımcılarının ve rejenerasyon tesislerinden salınan kimyasalların ve bunların tüm süreç esnasındaki akıbetlerinin değerlendirilmesi belirli durumlarda zorunlu olabilmektedir.

Neredeyse bütün atık su arıtma tekniklerinde ortak olan bir şey vardır: aşırı aktif çamur veya sedimantasyon ya da filtrasyon işlemlerinden sonraki süzölmüş veya çöktürölmüş artık gibi kirleticinin sulu ortamdan ayrıştırılmasını sağlayacak şekilde proses sırasında katıların üretimi. Çamurun geri dönüştürölmemesi durumunda bertaraf edilmesi - yani harici arıtım ve bertaraf - veya sahada arıtılması gerekmektedir. Çamur arıtma tekniklerinin örnekleri şunlardır:

- yoğunlaştırma (bkz. Kısım 4.4.4.1)
- susuzlaştırma (bkz. Kısım 4.4.4.1)
- stabilizasyon (bkz. Kısım 4.4.4.2)
- koşullama (bkz. Kısım 4.4.4.2)
- termal çamur azaltımı (bkz. Kısım 4.4.4.3).

4.4.1.1 Ayrıştırma veya durultma teknikleri

4.4.1.1.1 Katıların sedimantasyonu (pıhtılaştırma/topaklaştırma dahil)

Tanım

Sedimantasyon - veya durultma - askıdaki katıların ve yüzer maddenin yerçekimsel çöktürme ile ayrıştırılması anlamına gelir. Çöktürölen katılar dipten çamur olarak alınıyorken, yüzer madde su yüzeyinden sıyrılır. Partiköller basit yerçekimsel yöntemlerle ayıramadığında, örneğinin çok küçük olduklarında, yoğunlukları suyunkine çok yakın olduğunda veya koloit oluşturduklarında, katıların çökmesini sağlamak için özel kimyasallar eklenir (örneğin alüminyum sülfat, demir sülfat, demir klorür).

Tekniğinin açıklaması, uygulaması ve avantajları ile dezavantajları hakkında daha fazla bilgi almak için CWW MET-REF'e bkz [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Elde edilen çevresel yararlar

- ağır metallerin veya diğer çözünmüş bileşiklerin daha önceki çöktürme sonrasında sıklıkla kimyasal destek ile (ör. topaklayıcı) ayrıştırılması (bkz. Kısım 4.4.1.2.1) ve ardından son olarak filtrasyondan geçirilmesi (bkz. Kısım 4.4.1.1.3 ve 4.4.1.1.4)
- toplanan yağmur suyunun çöktürme tankında kum veya toz gibi katı içeriklerden arıtılması
- uygun kimyasalların eklenmesiyle desteklenerek, emülsifiye metal bileşikler gibi tepkime malzemelerinden proses atık suyunun arıtılması.

Çapraz-medya etkileri

- çökelmiş çamur ve yüzeyde biriken atık tabakası, geri dönüşüme veya başka bir kullanıma uygun değilse, atık olarak bertaraf edilmelidir. Atık suyun kaynağına bağlı olarak, bu atık uygun şekilde arıtılması gereken tehlikeli bileşikler içerebilir. Bu bileşikler ağır metallerle ait karbonatlar, florürler, sülfidler veya hidroksitler (veya oksitler), yağlı yüzey tabakası, vs. olabilir
- kimyasalların tüketimi (topaklaştırıcı/pıhtılaştırıcı)
- enerji tüketimi
- gürültü ve koku sorunu görülebilir.

Operasyonel veriler

- bkz. CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

- bkz. CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Örnek fabrikalar

- Harjavalta, Finlandiya’da bulunan OMG.

Referans literatür

CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

4.4.1.1.2 Havalı yüzdürme

Tanım

Yüzdürme, katı veya sıvı partiküllerin veya partikülatların hava kabarcıklarına bağlanarak atık su fazından ayrıştırıldığı bir prosestir. Yüzen partiküller su yüzeyinde birikir ve sıyrıcılar ile toplanır.

Alüminyum ve demir tuzları, aktif silika ve çeşitli organik polimerler gibi topaklaştırıcı katkı maddeleri, yüzdürme prosesini desteklemek amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Topaklaştırma ve koagülasyonun yanı sıra bunlar, hava kabarcıklarını emebilen veya tutabilen bir yüzey veya yapı oluşturma işlevine de sahiptirler.

Tekniğin açıklaması, uygulaması, sınırları/kısıtları ve avantajları ile dezavantajları hakkında daha fazla bilgi almak için CWW MET-REF'e bkz [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Elde edilen çevresel yararlar

- ağır metallerin atık sudan ayrıştırılması
- üretim atık suyundaki pigmentlerin giderilmesi
- ürün veya ham maddenin geri kazanımı, ör. fotoğrafik kimyasalların üretiminden elde edilen gümüş halojenürler.

Çapraz-medya etkileri

- ayrıştırılan malzeme, geri dönüştürülmesi mümkün değilse atık olarak bertaraf edilir. Miktar, giderilecek olan malzemeye ve pıhtılaştırıcı ve topaklaştırıcı kimyasalların miktarına bağlıdır. Bunlar, ilgili havalı yüzdürme uygulamasına bağlı olarak oldukça farklılaşabilmektedir
- kimyasalların tüketimi (topaklaştırıcı ve pıhtılaştırıcı)
- enerji tüketimi.

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

- bkz. CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Referans literatür

CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

4.4.1.1.3 Filtrasyon

Tanım

Filtrasyon, katıların gözenekli ortamdan geçerek atık sudan ayrıştırılmasını ifa eder. Süzgeçler tipik olarak tatlı suyun geri akışı ve biriken malzemenin çökeltme tankına geri gönderilmesi ile gerçekleştirilen bir temizlik işlemini - geri yıkama - gerektirirler (bkz. Kısım 4.4.1.1.1).

Yaygın kullanılan filtre sistemlerinin örnekleri şunlardır:

- Atık su arıtma cihazı olarak yaygın biçimde kullanılan tanecikli filtre veya kum filtresi (kum filtrelerinin ortamının kelimenin tam anlamıyla kum olması gerekmez); esasen düşük katı içerik için kullanılır
- kanalizasyon arıtma ve aktif çamur yumaklarının giderilmesi için kullanılan cazibeli tambur filtre; verimliliği eleme kumaşına göre değişir
- yağlı çamur susuzlaştırma ve eğimli deemülsifikasyon için kullanılan ön kaplamalı filtrasyonuna oldukça uyum gösteren döner vakum filtresi
- membran filtre (bkz. Kısım 4.4.1.1.4)
- büyük ölçüde çamur susuzlaştırma için kullanılan, ama aynı zamanda sıvı/katı ayrıştırma işlemlerinde de kullanılan kayışlı filtre presi
- çoğunlukla çamur susuzlaştırma için kullanılan, ama aynı zamanda sıvı/katı işlemlerinde de kullanılan ve yüksek katı içeriğine uygun olan filtre presi.

Düşük partikül emisyonlarının istendiği durumlarda atık su arıtmada filtrasyondan, sedimentasyon proseslerinin (bkz. Kısım 4.4.1.1.1) veya flotasyonun (bkz. Kısım 4.4.1.1.2) ardından son ayrıştırma aşaması olarak sıklıkla yararlanılmaktadır.

Tekniğin açıklaması, uygulaması, sınırları/kısıtları ve avantajları ile dezavantajları hakkında daha fazla bilgi almak için CWW MET-REF'e bkz [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Elde edilen çevresel yararlar

- deşarj gereksinimleriyle başa çıkmak için sedimentasyon sonrasında yumak, ağır metal hidroksitler vb.'nin ayrıştırılması
- çamurun, yüzen malzemenin, vs. susuzlaştırması

Çapraz-medya etkileri

- geri yıkama için su tüketimi
- süzgeç yardımcıları
- enerji
- gürültü ve koku sorunu görülebilir.

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

- bkz. CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Referans literatür

CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

4.4.1.1.4 Mebran filtrasyonu (mikrofiltrasyon veya ultrafiltrasyon)

Tanım

Mikrofiltrasyon (MF) ve Ultrafiltrasyon (UF), membrandan geçirilen bir sıvıyı membranın içinden geçen süzöntü halinde ve alıkonan konsantre halinde ayırıştırarak membran filtrasyon prosesleridir. Prosesin itici gücü membran boyunca görülen basınç farkıdır.

MF ve UF için kullanılan membranlar, elek gibi işlev gören ‘gözenekli tip’ membranlardır. Çözücü ve moleküler boyuttaki partiküller gözeneklerden geçebiliyorken, askıdaki partiküller, koloidal partiküller, bakteriler, virüsler ve hatta daha büyük makromoleküller yakalanır.

Tekniğin açıklaması, uygulaması, sınırları/kısıtları ve avantajları ile dezavantajları hakkında daha fazla bilgi almak için CWW MET-REF’e bkz [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Elde edilen çevresel yararlar

Membran filtrasyon (MF ve UF); örnek olarak ters ozmoz veya ağır metaller gibi tehlikeli kontaminantların tamamen uzaklaştırılması gibi katı içermeyen atık suyun elde edilmesinin istendiği ilave tesislerde uygulanmaktadır. MF ve UF seçimi partikül boyutuna bağlıdır.

Çapraz-medya etkileri

- membran malzemesi tüketimi
- membranlı arıtmada, orijinal besleme hacminin yaklaşık %10'u kadar artık (konsantre) üretilir ve bu artıktaki hedef maddeler orijinal beslemedeki konsantrasyonlarının yaklaşık 10 katı düzeyinde bulunur. Bu artığın bertaraf edilip edilemeyeceği konusunda değerlendirme yapılmalıdır
- kimyasalların tüketimi (ör. tortu önleyici)
- enerji tüketimi.

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

- bkz. CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Referans literatür

CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

4.4.1.2 Fiziksel ve/veya kimyasal teknikler**4.4.1.2.1 Çökeltme****Tanım**

Çökeltme; sedimantasyon (bkz. Kısım 4.4.1.1.1), havalı yüzdürme (bkz. Kısım 4.4.1.1.2), filtrasyon (bkz. Kısım 4.4.1.1.3) ve gereken durumda proses sonrasında gerçekleştirilen mikrofiltrasyon veya ultrafiltrasyon (bkz. Kısım 4.4.1.1.4) gibi ilave proses ile ayrıştırılabilen partikülleri oluşturma kimyasal yöntemidir. İlave tesisleri korumak veya tehlikeli partiküllerin deşarjını önlemek için membran teknikleri ile ince ayrıştırma yapılması gerekebilir. Koloidal çökeltileleri (ör. ağır metal sülfürler) uzaklaştırmak için de yararlı bir teknik olabilir.

Çökeltme tesisi genellikle etkenin ve diğer kimyasalların ilave edildiği iki adet karıştırma tankından, bir çökeltme tankından ve kimyasal ajanlara ait depolama tanklarından meydana gelir. Gerekmesi durumunda - yukarıda belirtildiği gibi - fazladan arıtma ekipmanları eklenebilir. Çökeltme tankının yerine başka çamur toplama sistemleri de kullanılabilir.

Tekniğin açıklaması, uygulaması ve avantajları ile dezavantajları hakkında daha fazla bilgi almak için CWW MET-REF'e bkz [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Elde edilen çevresel yararlar

Diğer teknikler ile birlikte kullanılması halinde, çökeltme şunlara imkan tanır:

- serbest kalan atık sudaki ağır metallerin, sülfatların ve florürlerin azaltılması
- ağır metallerin geri kazanılma ve SIC üretimine ya da SIC tesisi haricindeki üretime geri dönüştürülme imkanı.

Çapraz-medya etkileri

Başlıca çapraz-medya etkileri şunlardır:

- çökeltme kimyasallarının (ör. kireç, dolomit, sodyum hidroksit, sodyum karbonat, sülfürik asit), topaklaştırıcıların ve/veya pıhtılaştırıcıların tüketimi
- pH dengelemesi için kimyasalların tüketimi (ör. NaOH, H₂SO₄)
- çöktürücüler genellikle çamur olarak bertaraf edilmelidir.

Gürültü ve/veya koku da sorun olabilir. Bu konu hakkında daha fazla bilgi için lütfen CWW MET-REF'e bakınız [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Operasyonel veriler

Operasyonel veriler Tablo 4.2'de verilmektedir.

Parametre	Performans oranı (%)	Emisyon düzeyi (mg/l)	Çökeltme kimyasalı	Topaklaştırıcılar	Pıhtılaştırıcılar	Notlar
Alüminyum		0 – 5,8 ⁷				
Kadmiyum		<0,01 ⁷				
Krom (III)						
Krom (VI)		<0,1 ⁵				
Toplam krom		0,1 ³ 0,08 ⁴ <0,05 ⁷ 1 – 2,5 ⁵				
Kobalt		0,07 ⁴				
Bakır		0,01 ⁴ 0 – 0,08 ⁷				
Florür		<50 ⁶	Ca(OH) ₂			Serbest NH ₃ veya diğer Ca ²⁺ kompleks yapıcıları olmadığında
Demir						
Kurşun	99,6 ¹ – 99,95 ¹ 46,6 ² – 76,4 ²	<0,05 ⁷ 0,5 ³ 0,05 ⁴ 5 ¹ – 15 ¹ 0,002 ² – 0,004 ²	Na ₂ CO ₃ ¹ , H ₂ SO ₄ ¹		Fe(III) ve Al tuzları	
Cıva						
Nikel						
Fosfat						
Sülfat		2000 ³ 92 – 530 ⁷				
Kalay						
Çinko		0,13 ⁴ 0,08 – 0,46 ⁷				

¹ Atık sudaki tek inorganik kirleticinin kurşun olduğu durumda, AAT'ne deşarj öncesinde SIC tesisinde elde edilen değerler
² Atık suda kurşunun klorür, florür, bor, vanadyum, manganez ve çinko ile birlikte bulunduğu durumda SIC tesisinde elde edilen değerler
³ Ön arıtmadan sonra ve biyolojik AAT'ne deşarjdan önce bir SIC tesisinden gelen yıllık ortalama
⁴ Ön arıtmadan sonra ve belediye AAT'ne deşarjdan önce bir SIC tesisinden yapılan ölçüm
⁵ Ön arıtmadan sonra ve merkezi AAT'ne deşarjdan önce bir SIC tesisinden
⁶ TÇG yorumu
⁷ Bkz. Tablo 6.10

Tablo 4.2: Çökeltme tekniklerinin kullanımı ile ilişkili operasyonel veriler

Ağır metaller ile ilgili olarak elde edilebilen emisyon düzeyleri, aşağıda örnekleri verilen özel durumlara bağlı olarak ciddi değişiklik göstermektedir:

- inorganik atık su matrisinden tek bir ağır metal türünün uzaklaştırılması
- inorganik atık su matrisinden ağır metal karışımının uzaklaştırılması
- organik atık su matrisinden boya maddeleri gibi metal kompleksleri oluşturma eğilimine sahip olan ağır metallerin uzaklaştırılması

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Örnek fabrikalar

- Galdácano, İspanya’da bulunan UEB fabrikası
- İtalya’da bulunan Colorobbia fabrikası

Referans literatür

CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

4.4.1.2.2 Kristalizasyon

Tanım

Kristalizasyon çökeltme ile yakından ilişkilidir. Çökeltmenin aksine, çökelti atık sudaki kimyasal tepkimeden meydana gelmek yerine, akışkan yataklı bir prosesle - pelet reaktör sistemi - çalışan kum veya mineral gibi tohum materyali üzerinde üretilir. Peletler büyür ve reaktörün dibine doğru hareketlenir. Prosesin itici gücü ayıracı dozajı ile pH ayarılır. Atık çamur oluşmaz.

Tekniğin açıklaması, uygulaması ve avantajları ile dezavantajları hakkında daha fazla bilgi almak için CWW MET-REF’e bkz [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Elde edilen çevresel yararlar

- ağır metallerin azaltımı veya geri kazanımı.

Çapraz-medya etkileri

- çökelti oluşturmak amacıyla ayıracı tüketimi
- atık suda ayıracı varlığı
- gürültü.

Operasyonel veriler

- bkz. CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

- bkz. CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Referans literatür

CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

4.4.1.2.3 Kimyasal oksidasyon

Tanım

Kimyasal oksidasyon, kirleticilerin oksijen/hava veya bakteriler dışındaki kimyasal oksidasyon ajanları kullanılarak benzer ama daha az zararlı veya tehlikeli bileşiklere veya kısa zincirli ve kolayca biyolojik olarak bozunabilen organik bileşenlere dönüştürülmesidir.

Kimyasal oksidasyon normalde biyolojik olarak bozunmaya hazır olmayan veya kesinlikle biyoçözünür olmayan (ör. inorganik bileşikler) kontaminantları içeren atık su çıkış yönündeki AAT'ndeki biyolojik veya fiziko-kimyasal prosesi olumsuz etkileyebilecek veya bunların genel kanalizasyon sistemine salınmalarına olanak tanıyacak düzeyde zararlı ise uygulanır.

Aktif oksijenle (ozon, hidrojen peroksit) gerçekleşen oksidasyon tepkimelerine genellikle UV ışımasının eşlik eder; örneğin atık depolama sahalarından gelen sızıntı sularının arıtılması veya refrakter KOİ, kokulu bileşikler veya renk pigmentlerini giderilmesi. Siyanür yüklü atık suları arıtmak için oksidasyon tepkimelerinden yararlanılır (bkz. Kısım 6.5.4.1).

Tekniğin açıklaması, uygulaması ve avantajları ile dezavantajları hakkında daha fazla bilgi almak için CWW MET-REF'e bkz [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Elde edilen çevresel yararlar

- kirleticilerin daha az zararlı veya tehlikeli bileşiklere dönüştürülmesi

Çapraz-medya etkileri

- oksidasyon maddesi kullanımı (ör. hidrojen peroksit)

Operasyonel veriler

- bkz. CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

- bkz. CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Örnek fabrikalar

- CyPlus fabrikası, Almanya.

Referans literatür

CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

4.4.1.2.4 Kimyasal indirgeme

Tanım

Kimyasal indirgeme, kirleticilerin kimyasal indirgeme vasıtasıyla benzer ama daha az zararlı veya tehlikeli bileşiklere dönüştürülmesidir. Yaygın kimyasal indirgeme maddelerinin örnekleri aşağıdadır:

- kükürt dioksit
- sodyum hidrojen sülfid / metabisülfid
- demir sülfat
- sodyum sülfid ve sodyum hidrojen sülfid
- üre veya amidosülfonik asit (düşük pH'ta)

Uygun pH ve yoğunluk koşullarında atık türleri ile temasa geçmektedirler. Kimyasal indirgeme normalde kimyasal çöktürme gibi ilave arıtma tesislerinde daha kolay arıtılabilen ürünleri ortaya çıkarır. Kimyasal indirgeme, bazı inorganik ihtisas pigmentlerinin üretiminde krom (VI) yüklenen atık suların arıtılmasına kullanılmaktadır. (bkz. Kısım 6.1).

Tekniğin açıklaması, uygulaması ve avantajları ile dezavantajları hakkında daha fazla bilgi almak için CWW MET-REF'e bkz [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Elde edilen çevresel yararlar

- kontaminantların daha az zararlı veya tehlikeli bileşiklere dönüştürülmesi.

Bu kontaminantların örnekleri arasında şunlar yer alır:

- krom (III)'e indirgenen krom (VI)
- klorüre indirgenen klor veya hipoklorit
- su ve oksijene indirgenen hidrojen peroksit
- düşük pH'ta üre veya amidosülfonik asit kullanılarak nitrit

Çapraz-medya etkileri

- indirgeme maddesi kullanımı (ör. kükürt dioksit, demir sülfat)

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

- bkz. CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Referans literatür

CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

4.4.1.2.5 Nanofiltrasyon (NF)/Ters Ozmoz (RO)

Tanım

Membran prosesi, bir sıvının, membrandan geçen süzüntüye ve alıkonan konsantreye ayrıştırılacak şekilde bir membrandan süzülmesini ifade eder. Bu prosesin itici gücü membran boyunca görülen basınç farkıdır.

NF ve RO membranları organik molekül ve hatta iyon boyutuna kadar olan tüm partikülleri yakalayabilmektedir. Besleme malzemesinin partikülsüz olması koşuluyla bu membranlar, çoğunlukla süzüntünün ve/veya konsantrenin tam geri dönüşümünün gerektiği durumda kullanılır.

NF, atık suyu geri dönüştürmek ve yeniden kullanmak veya hacmini azaltmak ve aynı anda kontaminantların yoğunluğunu müteakip imha proseslerini mümkün olduğu ölçüde olanaklı kılmak amacıyla artırmak için daha büyük organik molekülleri ve çok değerlikli iyonları uzaklaştırmak için uygulanır.

RO, suyun ayrıştırıldığı ve çözünmüş bileşenlerin iyonik türlere dönüştürüldüğü bir prosestir. Yüksek derecede saflık gereken durumlarda uygulanır. Ayrıştırılan su fazı geri dönüştürülür ve yeniden kullanılır. Ağır metallerin son giderimi bu prosese örnek olarak verilebilir.

İyon değişimi veya GAC adsorpsiyonu örneklerinde olduğu gibi, NF ve RO çoğunlukla süzüntüye yönelik arıtma sonrası teknikler ile kombinasyon halinde kullanılır.

Tekniğin açıklaması, uygulaması, avantajları/dezavantajları ve sınırları/kısıtları hakkında daha fazla bilgi almak için CWW MET-REF'e bkz [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Elde edilen çevresel yararlar

- ağır metallerin atık sudan giderilmesi

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

- bkz. CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Referans literatür

CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

4.4.1.2.6 Adsorpsiyon**Tanım**

Adsorpsiyon, çözünür maddelerin (çözünenler) atık su fazından katı ve oldukça gözenekli partiküllerin (adsorban) yüzeyine aktarılmasıdır. Adsorbanın giderilecek olan her bir bileşik için sonlu kapasitesi vardır. Bu kapasite tüketildiğinde, adsorban ‘harcanır’ ve yeni malzeme ile değiştirilmesi gerekir. Kullanılmış adsorban ya rejenere edilir ya da yakılır.

SIC sektöründe adsorpsiyonlu atık su arıtımına yönelik en yaygın adsorbanlar aktif karbondur. Kolonlarda granül (GAC) olarak veya bir arıtma tankına veya havzasına dozlanan toz (PAC) olarak kullanılır. Diğer yaygın inorganik adsorbanlar, anyonların (örneğin fosfat, arsenat, antimonit) uzaklaştırılmasına uygun olan aktif alümina veya granül ferrik hidroksittir.

Adsorban aktif yüzey genellikle tıkanmaya ve engellenmeye eğilimli olduğundan, atık suyun katı içerikten mümkün olduğunca tamamen arı olması gerekir ve bu da genellikle bir ilave filtrasyon adımını gerekli kılar.

Tekniğin açıklaması, uygulaması, avantajları/dezavantajları ve sınırları/kısıtları hakkında daha fazla bilgi almak için CWW MET-REF’e bkz [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Elde edilen çevresel yararlar

- ağır metallerin atık sudan giderilmesi
- atık suyun renklenmesine yol açan partiküllerin ve KOİ’nin giderilmesi

Çapraz-medya etkileri

- adsorban tüketimi (ör. aktif karbon)
- adsorban rejenerasyonu için enerji ve/veya kimyasalların tüketimi
- rejenerasyon prosesi sırasında kontaminantların suya ve/veya havaya salınması
- rejenere edilemiyor olması durumunda adsorbanın bertaraf edilmesi.

Çapraz-medya etkileri hakkında daha fazla bilgi almak için CWW MET-REF’e bkz [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Operasyonel veriler

Operasyonel veriler Tablo 4.3’te verilmektedir.

Parametre	Performans oranı	Emisyon düzeyi	Notlar
	%	mg/l	
KOİ	60 ¹	<600 ¹	GAC, oda sıcaklığı
¹ Veriler UEB, Galdacano fabrikası, İspanya’dan alınmıştır			

Tablo 4.3: Adsorpsiyon tekniğinin kullanımı ile ilişkili operasyonel veriler

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

- bkz. CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Uygulamanın itici gücü

Atık suyun renklenmesine yol açan partiküllerin giderilmesi ve KOİ düzeyinin indirgenmesi.

Örnek fabrikalar

- Galdácano, İspanya’da bulunan UEB fabrikası

Referans literatür

CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

4.4.1.2.7 İyon değişimi**Tanım**

İyon değişimi, atık suyun istenmeyen veya tehlikeli iyonik bileşenlerinin uzaklaştırılmasını ve bunların geçici olarak tutuldukları ve daha sonra rejenerasyon veya geri yıkama sıvısına bırakıldığı bir iyon değiştirme reçinesinden daha kabul edilebilir iyonlarla değiştirilmesini ifade eder.

İyon değişimi, boru sonu arıtımı olarak uygulanabilir bir işlemdir, ancak en çok geri kazanım potansiyeli nedeniyle değerlidir. Atık su arıtımına entegre bir işlem olarak yaygın biçimde kullanılır; örneğin durulama suyunun ve proses kimyasallarının geri kazanımı için.

Tekniğin açıklaması, uygulaması, avantajları/dezavantajları ve sınırları/kısıtları hakkında daha fazla bilgi almak için CWW MET-REF'e bkz [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Elde edilen çevresel yararlar

- atık sudaki ağır metal iyonlarının (katyonik veya anyonik, örneğin Cr^{+} veya kadmiyum ve bunun düşük besleme yoğunluğundaki bileşikleri ve ayrıca yüksek besleme yoğunluklarına sahip CrO_4^{2-}) giderilmesi
- iyonlaşabilir inorganik bileşikler, örneğin H_3BO_3 .

Çapraz-medya etkileri

- iyon değiştirici reçinelerin tüketimi
- reçinelerin rejenerasyonu için enerji ve kimyasalların tüketimi
- rejenerasyon prosesi sırasında kontaminantların suya salınması

Çapraz-medya etkileri hakkında daha fazla bilgi almak için CWW MET-REF'e bkz [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

- bkz. CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Referans literatür

CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

4.4.1.2.8 Buharlaştırma

Tanım

Atık suyun buharlaştırılması, suyun uçucu madde olduğu ve bertaraf edilmesi gereken dip kalıntısı olarak konsantreyi geride bıraktığı bir distilasyon prosesidir. Bu işlemin amacı atık su hacmini azaltmak veya ana sıvıları yoğunlaştırmaktır. Uçucu buhar bir yoğunlaştırucuda toplanır ve yoğunlaştırılmış su, gerekirse müteakip arıtmanın ardından geri dönüştürülür.

Vakumlu işlem sayesinde kaynama sıcaklığı düşürülür ve aksi halde ayrışacak olan maddelerin geri dönüştürülmeleri sağlanır.

Temel amacın malzeme geri kazanımı olduğu durumlarda ise, buharlaştırmanın başlayabilmesi için ön arıtma işlemi gereklidir. Ön arıtma örnekleri şunlardır:

- moleküler bileşiklerin uçuculuğunu azaltmak için asitlerin, bazların, vs. eklenmesi
- yağ gibi çözünmeyen sıvı fazların ayrıştırılması
- ağır metalleri ve/veya diğer katıları ayrıştırmak için kimyasal/fiziksel işlemler

Konsantrenin geri dönüştürülmediği durumda, buharlaştırma sonrasında yakma gibi ilave artırma gereklidir.

Tekniğin açıklaması, uygulaması, avantajları/dezavantajları ve sınırları/kısıtları hakkında daha fazla bilgi almak için CWW MET-REF'e bkz [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Elde edilen çevresel yararlar

- değerli maddelerin geri kazanımı
- atık sudan kontaminantların giderilmesi

Çapraz-medya etkileri

- enerji kullanımı.

Çapraz-medya etkileri hakkında daha fazla bilgi almak için CWW MET-REF'e bkz [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

- bkz. CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Örnek fabrikalar

- Austin Fabrikası, Çek Cumhuriyeti (bkz. Kısım 6.4.4.2).

Referans literatür

CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

4.4.1.2.9 Sıyırma**Tanım**

Atık su sıyırması, uçucu kirleticilerin atık fazından gaz fazına aktarılması amacıyla atık suyun yüksek akışlı gaz akımına maruz tutulduğu bir işlemdir. Kirleticiler, prosese geri dönüştürülmek ve yeniden kullanılmak üzere sıyırma gazından alınır. Uçucu organikler ve inorganikler atık sudan atık gaza aktarılır, bu da maruz kalan kirli suyun yüzey alanını büyük ölçüde artırır. Bununla birlikte, suyun buharlaştırılması atık suyun sıcaklığını azaltır ve kontaminantların uçuculuğunu düşürür.

Sıyırma işlemi, sudan aşağıda örnekleri verilen uçucu kontaminantları ayırtmak için uygulanır:

- amonyak ve hidrojen sülfid; bunların uçuculuğu sıcaklığa ve pH değerine oldukça bağlıdır ve dolayısıyla pH kontrolü gereklidir (amonyak ile pH >9,5, hidrojen sülfid ile pH 2 ila 3)
- iki aşamalı buharlı sıyırma ünitesinde amonyak ve hidrojen sülfid birlikte.

Tekniğin açıklaması, uygulaması, avantajları/dezavantajları ve sınırları/kısıtları hakkında daha fazla bilgi almak için CWW MET-REF'e bkz [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Elde edilen çevresel yararlar

- değerli maddelerin geri kazanımı
- atık sudan kontaminantların giderilmesi

Çapraz-medya etkileri

- enerji tüketimi
- pH ayarı yapılması için kimyasalların tüketimi
- tortu önleyici madde tüketimi

Sıyırma, münferit bir proses olarak kullanılmamaktadır. En azından ilave gaz arıtımı gerektirmektedir. Uzaklaştırılan uçucu maddeler üretim prosesine geri dönüştürülmekte ya da arıtılmaktadır (yıkama, adsorpsiyon, termal veya katalitik oksidasyon). Genel bir ifadeyle, sıyırma gazının arıtılması önemli bir proses adımıdır ve bazen sıyırma işleminin kendisinden daha karmaşık bir işlem olabilmektedir. Toplamda verimli bir arıtma işlemi gerçekleştirmek için, hem sıyırma aşaması hem de sıyırma gazının arıtılması birbiri ile dikkatlice dengelenmelidir.

Çapraz-medya etkileri hakkında daha fazla bilgi almak için CWW MET-REF'e bkz [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

- bkz. CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Referans literatür

CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

4.4.1.2.10 Yakma

Tanım

Atık suyun yakılması; organik ve inorganik atık su kontaminantlarının hava ile oksidasyonu ve sulu kısmın normal basınçta ve 730 ila 1200 °C arasında veya katalizörler kullanıldığında bu aralığın altında kalan bir ısı aralığında eşzamanlı olarak buharlaştırılmasını ifade eder. Kimya sanayiinde atık su yakma işlemi çoğunlukla merkezi olarak ya da atık yakma tesislerinde birlikte yakma işlemi şeklinde gerçekleştirilir. Tepkimeden açığa çıkan ürünler karbondioksit, su ve mevcut kontaminantlara bağlı olarak diğer inorganik bileşiklerdir (azot oksitler, kükürt oksitler, hidrojen halojenürler, fosfatlar, ağır metal bileşikler).

Tekniğin açıklaması, uygulaması, avantajları/dezavantajları ve sınırları/kısıtları hakkında daha fazla bilgi almak için CWW MET-REF'e bkz [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Elde edilen çevresel yararlar

- kontamine atık suyun giderilmesi

Çapraz-medya etkileri

- destekleyici yakıt tüketimi (prosesin ototermal olarak gerçekleştirilemediği durumda)
- yakma işleminden atık gaz açığa çıkması (HCl, SO_x, NO_x, vs. içerme olasılığına sahip yanma çürük gazı)

Çapraz-medya etkileri hakkında daha fazla bilgi almak için CWW MET-REF'e bkz [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Uygulanabilirlik

Bu teknik aşağıdaki durumlarda kontamine atık su için geçerlidir:

- biyoçözünür olmayan
- prosesin devamındaki biyolojik AAT'nde biyolojik prosese zarar verebilen
- normal kanalizasyona salınması bakımından çok zararlı özellikleri olan

Ekonomi

- bkz. CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Örnek fabrikalar

- Leverkusen, Almanya'da yer alan LANXESS fosfor bileşikler üretilimi.

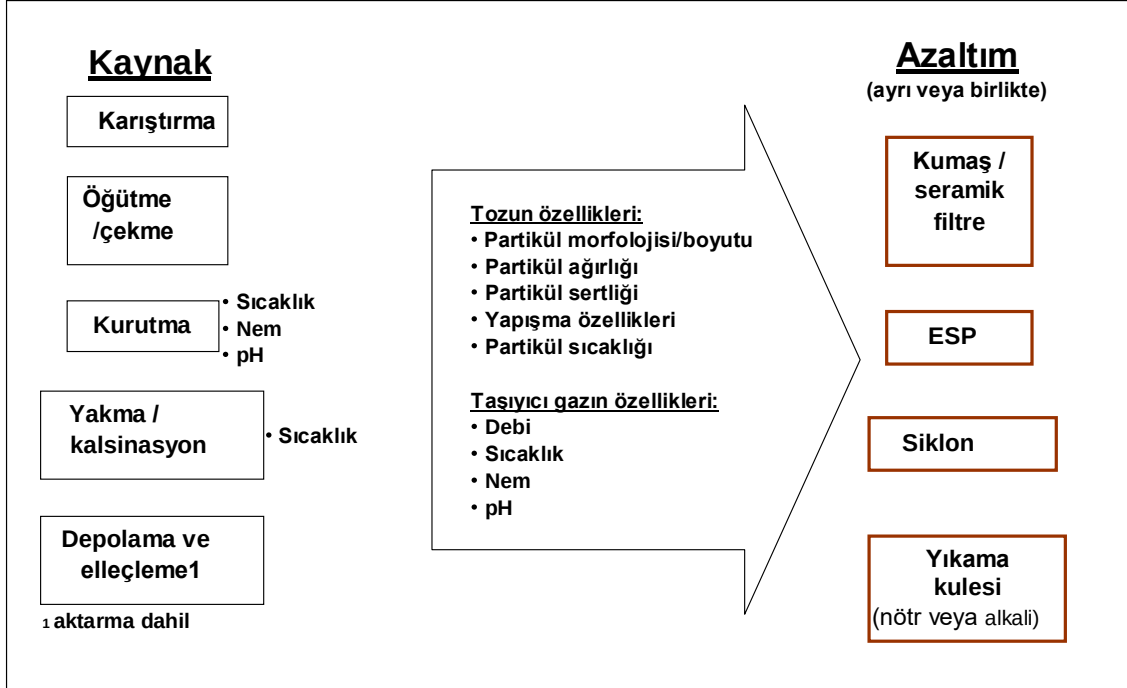
Referans literatür

CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

4.4.2 Atık gaz arıtma teknikleri

4.4.2.1 Partikül Maddenin azaltımı için atık gaz arıtma teknikleri

Toz, SIC maddelerinin üretimindeki kilit çevre sorunu olarak kabul edilmektedir (bkz. Kısım 1.3). SIC maddelerinin üretimindeki başlıca toz kaynakları ve SIC sektöründe toz azaltımı için kullanılan temel teknikler Şekil 4.2’de verilmektedir. Tozun özellikleri ve ayrıca tozu taşıyan gazın hususiyetleri (her ikisi de Şekil 4.2’de gösterilmektedir) toz azaltımı tekniklerinin seçiminde göz önünde tutulması gereken etkenlerdir.



Şekil 4.2: SIC sektöründe kullanılan toz ve azaltım tekniklerinin ana kaynakları

4.4.2.1.1 Separatörler

Tanım

Atık gaz akımı; toz, aerosoller ve/veya damlacıkların yerçekimi/kütle ataletinin etkisi altında gazdan ayrıldığı bir odaya aktarılır ve oluşturulan etki tasarımı yoluyla gaz hızının düşürülmesi yoluyla artırılır, ör. bölmeler, ince katmanlar veya metal örgü.

Çeşitli toz filtresi sistemleri, gaz yıkama kuleleri, soğutma kuleleri, vs. ile ilgili ön adım olarak genellikle bir separatör yerleştirilir. Bu, örneğin yıkama sıvısının saflaştırılmış atık gaza tutunmasını önlemek ve/veya aşındırıcı parçacıkları uzaklaştırmak için kullanılır. Yanma gazındaki partiküllerin arıtılmasına uygulanmaz.

Tekniğin açıklaması, uygulaması, avantajları/dezavantajları ve sınırları/kısıtları hakkında daha fazla bilgi almak için CWW MET-REF'e bkz [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Elde edilen çevresel yararlar

- yıkama sıvısının saflaştırılmış atık gaza tutunmasını önleme
- toz filtresi sistemlerini korumak için aşındırıcı parçacıkları uzaklaştırma

Çapraz-medya etkileri

- artıklar, yeniden kullanımın/devridaimin mümkün olmadığı durumlarda bertaraf edilmesi gereken ayrıştırılmış toz ve/veya ayrıştırılmış damlacıklardır. Kaynağına bağlı olarak; ayrıştırılmış toz, daha ileri arıtma veya bertaraf işlemleri bakımından dikkate alınması gereken toksik ve tehlikeli içerikle kontamine olabilir.
- fanlara güç verilmesi için enerji tüketimi.

Operasyonel veriler

Operasyonel veriler Tablo 4.4'te verilmektedir.

Parametre	Performans oranı	Emisyon düzeyi	Notlar
	%	mg/l	
PM	10 – 90 ¹		PM boyutuna bağlıdır

¹ CWW MET-REF'ten

Tablo 4.4: Separatör tekniğinin kullanımı ile ilişkili operasyonel veriler

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

- bkz. CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Referans literatür

CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

4.4.2.1.2 Siklonlar**Tanım**

Siklonlar, partiküllerin gaz akımından giderilmesinde ataletten yararlanırlar ve genellikle konik bir oda içinde merkezkaç kuvvetlerini uygularlar. Siklon gövdesi içinde çift girdap oluşturarak çalışırlar. Gelen gaz, siklon borusunun iç yüzeyinin yakınında siklonun aşağısına doğru dairesel harekete zorlanır. Dip kısımda gaz döner ve borunun merkezinden geçerek yukarı doğru helezoni olarak yükselir ve siklonun tepe kısmından çıkar. Gaz akımında bulunan partiküller, dönen gazın merkezkaç kuvveti ile siklon duvarlarına doğru zorlanır, ancak burada siklonun içinden ve dışından hareket eden gazın sıvı sürüklemeye kuvveti gaza karşı koyar. Büyük partiküller siklon duvarına ulaşıyor ve bir alt haznede toplanıyorken, küçük partiküller siklonu çıkan gazla birlikte terk eder.

Tekniğin açıklaması, uygulaması, avantajları/dezavantajları ve sınırları/kısıtları hakkında daha fazla bilgi almak için CWW MET-REF'e bkz [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Elde edilen çevresel yararlar

Siklonlar partikül malzemeyi, özellikle de $PM > 10$ [μm bakımından kontrol etmede kullanılırlar. Bununla birlikte, $PM_{2.5}$ için dahi etkili olacak şekilde tasarlanmış yüksek verime sahip siklonlar vardır.

Siklonlar hava kirliliği yönetmeliklerini yerine getirmeye tek başlarına genellikle yeterli değildirler, ancak kumaş filtreler (bkz. Kısım 4.4.2.1.5) veya elektrostatik çöktürücüler (bkz. Kısım 4.4.2.1.4) gibi daha pahalı nihai kontrol cihazları için ön temizleyici işlevini görürler. Bunlar yoğun olarak püskürtmeli kurutma işlemlerinden sonra ve kırma, öğütme ve kalsine etme işlemlerinden sonra kullanılırlar.

Çapraz-medya etkileri

- üretime geri dönüştürülmemesi durumunda, rejenere edilen toz artık olarak yayılır ve bertaraf edilmesi gerekir. Miktar, atık gazdaki toz yüküne bağlıdır. Kaynağına bağlı olarak, ayrıştırılan toz toksik ve/veya tehlikeli maddeler ile kontamine olabilir.

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

- bkz. CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Örnek fabrikalar

- COLOROBIA fabrikası, İtalya.

Referans literatür

CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

4.4.2.1.3 Yaş toz yıkama kulesi

Tanım

Yaş gaz yıkamasının (bkz. Kısım 4.4.2.2.4) bir varyasyonu olan yaş toz yıkamasında gazlı bileşiklere ek olarak Partikül Maddenin azaltılması veya geri kazanılması için aynı veya eşdeğer teknikler kullanılmaktadır.

İşletilen farklı yıkama kuleleri büyük oranda şunlardan oluşur:

- elyaf salmastralı yıkama kuleleri
- hareketli yataklı yıkama kuleleri
- levhalı yıkama kuleleri
- püskürtme kuleleri
- yüksek hızda sürüklemeli yıkama kuleleri
- venturi yıkama kuleleri.

Tekniğin açıklaması, uygulaması, avantajları/dezavantajları ve sınırları/kısıtları hakkında daha fazla bilgi almak için CWW MET-REF'e bkz [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Elde edilen çevresel yararlar

- PM'nin azaltımı veya geri kazanımı

Çapraz-medya etkileri

- su tüketimi
- enerji tüketimi.

Operasyonel veriler

Operasyonel veriler Tablo 4.5'te verilmektedir.

Parametre	Performans oranı	Emisyon düzeyi	Notlar
	%	mg/l	
PM	50 – >99 ¹		Kullanılan yıkama kulesi türüne bağlıdır
VOC	50 – >99 ¹		Kullanılan yıkama kulesi türüne bağlıdır
SO ₂	80 – >99 ¹		
HCl	90 ¹		Venturi yıkama kuleleri ile elde edilir
HF	90 ¹		Venturi yıkama kuleleri ile elde edilir
NH ₃	94 – 99 ¹		
¹ CWW MET-REF'ten			

Tablo 4.5: Yaş toz yıkayıcıların kullanımı ile ilişkili operasyonel veriler

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

Bkz. CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Örnek fabrikalar

- Harjavalta, Finlandiya’da bulunan OMG.

Referans literatür

CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

4.4.2.1.4 Elektrostatik çöktürücü (ESP)

Tanım

ESP, atık gaz akımında sürüklenen partikülleri kolektör levhalarına taşımak amacıyla elektrik kuvvetinden yararlanan bir partikül kontrol cihazıdır. Sürüklenen partiküllere, gaz iyonlarının aktığı haleden geçiyorken elektrik yükü verilir. Akış yolunun merkezinde bulunan elektrotlarda sürekli yüksek gerilim bulundurulur ve partikülleri kolektör cidarlarına zorlayan elektrik alanı üretilir.

Atımlı DC geriliminin çoğunlukla 20 – 100 kV aralığında olması gerekmektedir. İyon patlamalı ESP'ler, özellikle mikron altı alanda üst düzey ayrıştırma verimi sağlamak için tipik olarak 100 – 150 kV aralığında çalışır.

Tekniğin açıklaması, uygulaması, avantajları/dezavantajları ve sınırları/kısıtları hakkında daha fazla bilgi almak için CWW MET-REF'e bkz [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Elde edilen çevresel yararlar

ESP'ler, PM_{2.5} ve daha küçük boyuttaki zararlı hava kirleticileri olan Partikül Maddeyi (cıva hariç olacak şekilde çoğu metaller gibi) gidermek için uygulanırlar.

Çapraz-medya etkileri

- enerji tüketimi.

Operasyonel veriler

Operasyonel veriler Tablo 4.6'da verilmektedir.

Parametre	Performans oranı	Emisyon düzeyi	Notlar
	%	mg/Nm ³	
PM	99 – 99,2 ¹		
PM ₁₀	97,1 – 99,4 ¹		
PM _{2,5}	96 – 99,2 ¹		
Toz		5 – 15 ¹	İyi tasarlanmış ve uygun boyutlu ESP'ler için.
¹ CWW MET-REF'ten			

Tablo 4.6: ESP kullanımı ile ilişkili operasyonel veriler

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

- bkz. CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Referans literatür

CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

4.4.2.1.5 Kumaş ve seramik filtreler**Tanım**

Kumaş filtrede; atık gaz, sıkı dokunmuş veya keçeli bir kumaştan geçirilerek, eleme veya diğer mekanizmalar vasıtasıyla Partikül Maddenin kumaş üzerinde toplanmasını sağlar. Kumaş filtreler, birkaç ayrı kumaş filtre ünitesinin grup halinde bir araya getirildiği tabakalar, kartuşlar veya torbalar (en yaygın tip) şeklinde olabilmektedir. Filtre üzerinde oluşan toz keki, toplama verimini önemli ölçüde artırabilmektedir.

Kumaş filtreler, ESP'ler için çok düşük veya çok yüksek elektrik direncine sahip Partikül Maddenin toplanması bakımından kullanışlıdır. Bir ESP'nin aşağı akış yönüne torba hazne eklenmesi halinde çok düşük partikül emisyonlarının elde edildiği belirlenmiştir.

Atık gaz yüklemesinin görece büyük partiküllerden oluştuğu durumda, özellikle yüksek giriş yoğunluklarında kumaş filtrenin yükünü azaltmak için siklonlar, ESP'ler veya püskürtmeli soğutucular gibi yukarı yönlü mekanik toplayıcılar kullanılabilir.

Tekniğin açıklaması, uygulaması, avantajları/dezavantajları ve sınırları/kısıtları hakkında daha fazla bilgi almak için CWW MET-REF'e bkz [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Elde edilen çevresel yararlar

Kumaş filtre temel olarak, <PM_{2.5} boyutundaki zararlı hava kirleticileri olan partikül formunu (PM_{HAP}) (cıva hariç olacak şekilde çoğu metaller gibi) gidermek için kullanılır. Torba haznenin yukarı akış yönündeki enjeksiyon sistemleri (adsorbsiyon, kuru kireç/sodyum bikarbonat enjeksiyonu ve yarı kuru kireç enjeksiyonu dahil) ile birlikte, belirli gaz halindeki kontaminantları gidermek için de uygulanabilir.

Çapraz-medya etkileri

- filtre kumaşı tüketimi
- enerji tüketimi.

Operasyonel veriler

Operasyonel veriler Tablo 4.7'de verilmektedir.

Parametre	Performans oranı	Emisyon düzeyi	Notlar
	%	mg/Nm ³	
PM	99 – 99,9 ¹	<1 – 10 ¹	Kullanılan filtrenin türüne bağlıdır
¹ CWW MET-REF'ten			

Tablo 4.7: Kumaş ve seramik filtrelerin kullanımı ile ilişkili operasyonel veriler

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

- bkz. CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Örnek fabrikalar

- COLOROBRIA fabrikası, İtalya.

Referans literatür

CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

4.4.2.1.6 İki aşamalı toz filtresi**Tanım**

İki aşamalı toz filtresinde filtre materyali olarak metal örgü bulunur. Birinci filtrasyon aşamasında bir filtre keki oluşturulur ve asıl filtrasyon ikinci aşamada gerçekleşir. Filtre boyunca gerçekleşen basınç düşüşüne bağlı olarak, ikinci aşama temizlenir ve sistem iki aşama arasında geçiş yapar (birinci aşama ikinci olur ve ikinci aşama birinci olur). Filtrelenen tozun giderilmesine yarayan bir mekanizma sisteme entegre edilmiştir. Toz, çıkarılması gereken haznenin dip kısmına düşer.

Metal örgünün kumaş filtreden daha fazla yük kapasitesine sahip olmasından dolayı, daha az filtre alanı (yani daha az filtre malzemesi) gereklidir. Bununla birlikte, bu avantaj iki aşamalı sistem sayesinde çoğunlukla ortadan kalkar.

Tekniğin açıklaması, uygulaması, avantajları/dezavantajları ve sınırları/kısıtları hakkında daha fazla bilgi almak için CWW MET-REF'e bkz [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Elde edilen çevresel yararlar

İki aşamalı toz filtresi öncelikli olarak Partikül Maddenin giderilmesinde kullanılır. Enjeksiyon sistemleri (adsorbsiyon, yarı kuru kireç enjeksiyonu dahil) ile birlikte, belirli gaz halindeki kontaminantları gidermek için de uygulanabilir.

Çapraz-medya etkileri

- üretime geri dönüştürülmemesi durumunda, ayrıştırılan edilen tozun uygun olarak bertaraf edilmesi gerekir. Bu tür toz tehlikeli atık olarak sınıflandırılabilir.
- filtre malzemesi tüketimi
- temizlik için basınçlı hava tüketimi
- enerji tüketimi.

Operasyonel veriler

Operasyonel veriler Tablo 4.8'de verilmektedir.

Parametre	Performans oranı	Emisyon düzeyi	Notlar
	%	mg/Nm ³	
PM		\ 1 ¹	Girişten bağımsızdır
¹ CWW MET-REF'ten			

Tablo 4.8: İki aşamalı toz filtrelerinin kullanımı ile ilişkili operasyonel veriler

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

- bkz. CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Referans literatür

CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

4.4.2.1.7 Mutlak Yüksek Verimli Partikül Yakalama (HEPA) filtresi

Tanım

Filtre ortamı, yüksek sızdırmazlık yoğunluğuna sahip kağıt veya hasır örgülü cam elyafıdır. Atık gaz akımı, Partikül Maddenin toplandığı filtre ortamından geçirilir. Filtre ortamı üzerinde oluşan toz keki, toplama verimini önemli ölçüde artırabilmektedir.

HEPA filtreleri, $PM_{0.12}$ ve $PM_{0.3}$ arasındaki mikronaltı Partikül Maddeye ve ayrıca çoğu ağır metal (cıva hariç) gibi partikül formundaki tehlikeli hava kirleticilerine uygulanabilir.

HEPA filtreleri, mikronaltı Partikül Maddenin yüksek toplama verimliliğine gereksinim duyulan ve toksik ve/veya tehlikeli Partikül Maddenin kimyasal ve biyolojik malzeme gibi diğer filtrelerle temizlenemediği durumlarda en iyi şekilde uygulanır. Bunlar, ESP veya torba filtreler gibi diğer cihazlardan sonra bir toplama sisteminin son bileşeni olarak takılırlar.

HEPA filtreleri, büyük PM'nin azaltılmasını sağlayan siklonlar veya venturi yıkayıcılar gibi büyük Partikül Maddeyi gidermek için ön filtrelemeyi ve $>PM_{2.5}$ Partikül Maddenin filtrelenmesi için standart torba veya kartuş filtreleri gerektirirler.

Tekniğin açıklaması, uygulaması, avantajları/dezavantajları ve sınırları/kısıtları hakkında daha fazla bilgi almak için CWW MET-REF'e bkz [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Elde edilen çevresel yararlar

- $PM_{0.12}$ ve $PM_{0.3}$ arasındaki mikronaltı Partikül Madde, çoğu ağır metal (cıva hariç) gibi partikül formundaki tehlikeli hava kirleticileri ile birlikte azaltılır.

Çapraz-medya etkileri

- üretime geri dönüştürülmemesi durumunda, ayrıştırılan edilen tozun uygun olarak bertaraf edilmesi gerekir. Bu tür toz tehlikeli atık olarak sınıflandırılabilir.
- filtre malzemesi tüketimi
- enerji tüketimi.

Operasyonel veriler

Operasyonel veriler Tablo 4.9'da verilmektedir.

Parametre	Performans oranı	Emisyon düzeyi	Notlar
	%	mg/Nm ³	
PM		$>0,0001$ ¹	
$PM_{0,01}$	$>99,99$ ¹		
$PM_{0,1}$	$>99,9999$ ¹		

¹ CWW MET-REF'ten

Tablo 4.9: HEPA filtrelerin kullanımı ile ilişkili operasyonel veriler

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

- bkz. CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Referans literatür

CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

4.4.2.1.8 Yüksek Verimli Hava Filtresi (HEAF)

Tanım

HEAF, aerosollerin damlacıklar halinde bir araya geldiği bir düz yataklı filtredir. Yüksek viskoziteli damlacıklar filtre kumaşı üzerinde kalarak bunun sonucunda filtreyi tıkayabilirler. Filtre kumaşının rulo üzerine yerleştirilmesi olması nedeniyle, önceden ayarlanmış bir basınç farkı değerine ulaşıldığında filtre kumaşı, kesiksiz işletme sırasında değiştirilebilen yeni ve temiz bir filtre ile değiştirilmelidir. Arıtılan atık gaz arıtma cihazından, sürüklenen viskoz damlacıkları ayrıştırması gereken buğu filtresi aracılığıyla ayrılır.

Tekniğin açıklaması, uygulaması, avantajları/dezavantajları ve sınırları/kısıtları hakkında daha fazla bilgi almak için CWW MET-REF'e bkz [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Elde edilen çevresel yararlar

- yoğuşabilir VOC'ler gibi aerosoller giderilir.

Çapraz-medya etkileri

- filtre malzemesi tüketimi
- enerji tüketimi.

Operasyonel veriler

Operasyonel veriler Tablo 4.10'da verilmektedir.

Parametre	Performans oranı	Emisyon düzeyi	Notlar
	%	mg/Nm ³	
Damlacıklar	99 ¹		
Aerosoller	99 ¹		
¹ CWW MET-REF'ten			

Tablo 4.10: HEAF filtrelerin kullanımı ile ilişkili operasyonel veriler

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

- bkz. CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Referans literatür

CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

4.4.2.1.9 Buğu filtresi**Tanım**

En yaygın buğu filtreleri (buğu gidericiler, buğu çözücüler) hasır pedlerdir. Hasır pedli filtreler, rastsal ya da özel yapılandırılmış örgü veya dokuma metal ya da sentetik malzemeli monofilamentten meydana gelirler ve filtrenin tam derinliğini kaplayan derin yataklı filtrasyon şeklinde işlev görürler. Katı toz partikülleri filtre doyuncaya kadar filtrede kalırlar ve bu nedenle yıkanarak temizlenmeleri gerekir. Buğu filtresinin damlacıkları ve/veya aerosoller toplamak için kullanılması halinde, çoğunlukla sıvı ile akaçlanacak şekilde kendi kendini temizler. Mekanik sürüklenme ile çalışırlar ve hıza bağımlıdırlar. Açılı bölme separatörleri buğu filtresi olarak yaygın biçimde kullanılırlar.

Filtre boyutu atık gazın debisine, çıkış içeriğine ve filtre yüküne bağlıdır.

Buğu filtreleri belirli partikül boyutlarını giderecek şekilde tasarlanırlar. Yüksek verimli hasır pedlerin tıkanma potansiyeline bağlı olarak, düzenli bir şekilde temizlik yapılması gereklidir. Temizliğin ihmal edilmesi durumunda, kontaminantlar pedlerin derinliklerinde katılaşabilir ve ped yıkama işlemi etkili olmaz.

Tekniğin açıklaması, uygulaması, avantajları/dezavantajları ve sınırları/kısıtları hakkında daha fazla bilgi almak için CWW MET-REF'e bkz [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Elde edilen çevresel yararlar

- damlacıklar ve aerosoller gibi buğulu kirleticiler uzaklaştırılır Filtre malzemesinin yerinde temizlenmesi durumunda, sıvılarda çözünen katı parçacıklara da uygulanabilir. Tıkanmaya bağlı olarak, katı tozlara ve yağlı buharlara daha az uygundur. Brülör yatakları ve yuvalarındaki aşınma ve sürtünmeyi önlemek için ekipmanı katı/sıvı toz partiküllerinden korurlar.

Yüksek verimli buğu filtreleri birincil cihaz olarak kullanılamazlar. Sülfürik asit, nikel bileşikleri, sodyum hidroksit, nitrik asit ve krom bileşikleri gibi buğu oluşturan birçok proseste uzaklaştırma verimi, su tasarrufu ve ekonomi açısından giderek daha elverişli bir seçenek halini almaktadır.

Çapraz-medya etkileri

- filtre malzemesi tüketimi
- yıkama sıvısı tüketimi
- enerji tüketimi.

Operasyonel veriler

Operasyonel veriler Tablo 4.11'de verilmektedir.

Parametre	Performans oranı	Emisyon düzeyi	Notlar
	%	mg/Nm ³	
Damlacıklar	99 ¹		
Aerosoller	99 ¹		
¹ CWW MET-REF'ten			

Tablo 4.11: Buğu filtrelerinin kullanımı ile ilişkili operasyonel veriler

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

- bkz. CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Referans literatür

CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

4.4.2.2 VOC'ler ve inorganik bileşiklerin azaltımı için atık gaz arıtma teknikleri**4.4.2.2.1 Mebran ayırma****Tanım**

Gazların membranla ayrıştırılmasında, bir membrandan geçerken organik buharların seçici geçirgenliğini hesaba katılır. Organik buharlar oksijen, azot, hidrojen veya karbondioksitten oldukça yüksek (10 ila 100 kat daha yüksek) bir geçirgenlik oranına sahiptir. Atık gaz akımı sıkıştırılır ve membrandan geçirilir. Zenginleştirilmiş süzüntü; yoğunlaştırma (bkz. Kısım 4.4.2.2.2) veya adsorpsiyon (bkz. Kısım 4.4.2.2.3) yoluyla geri kazanılabilir ya da örneği katalitik oksidasyon ile (bkz. Kısım 4.4.2.2.8) azaltılabilir. Bu proses en fazla yüksek buhar yoğunlukları için uygundur. Çoğu durumda, deşarj edilmeye yetecek kadar düşük yoğunluk seviyelerine ulaşılması için ek işleme ihtiyaç duyulur.

Membran ayırıcılar modüller halinde tasarlanır, örneğin polimer katman olarak imal edilen kapiler modüller olarak.

Mebran ayırma sistemi aşağıdakilerden oluşur:

- membran modülleri
- kompresör
- geri kazanım ünitesi (ör. yoğunlaştırıcı, adsorber)
- menfezler ve kanallar
- ilave arıtma için muhtemel ikinci safha

Membranın besleme ve süzüntü tarafları arasında gereken basınç farkını (0,1 – 1 MPa) oluşturmak için sistem ya besleme tarafında aşırı basınç ve süzüntü tarafında vakum (yaklaşık 0,2 kPa) ya da her ikisi ile çalışır.

Membran ünitesi içindeki buhar konsantrasyonunun yükselmesi sırasında, yoğunluk düzeyi patlama sınırının altına inebilir ve böylece patlayıcı bir karışımı meydana getirebilir. Buna bağlı olarak, güvenlik kritik bir konudur ve bu tür durumlardan kaçınmak veya riski ele almak için adımların atılması gerekir.

Tekniğin açıklaması, uygulaması, avantajları/dezavantajları ve sınırları/kısıtları hakkında daha fazla bilgi almak için CWW MET-REF'e bkz [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Elde edilen çevresel yararlar

- VOC geri kazanımı.

Çapraz-medya etkileri

- enerji tüketimi.

Operasyonel veriler

Operasyonel veriler Tablo 4.12’de verilmektedir.

Parametre	Performans oranı (%)	Notlar
VOC	99,9’a kadar ¹	VOC geri kazanımı, yukarı ve aşağı doğru akım yoğuşturma ünitesi
Hidrokarbon	90 – 99 ¹	Hidrokarbon geri kazanımı prosesi, yukarı doğru akım yoğuşturma ünitesi
¹ CWW MET-REF’ten		

Tablo 4.12: Mebran ayırma kullanımı ile ilişkili operasyonel veriler

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

- bkz. CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Referans literatür

CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

4.4.2.2.2 Yoğuşturma ve kriyojenik yoğuşturma

Tanım

Yoğuşturma, sıcaklığın çiy noktasının altına düşürülmesi yoluyla atık gaz akımındaki çözücü buharlarını ortadan kaldıran bir tekniktir.

İşletme sıcaklığı aralığına bağlı olarak farklı yoğuşturma yöntemleri vardır:

- soğutkan yoğuşturması; yaklaşık 25 °C'ye düşürülen yoğuşma sıcaklığı
- dondurucu yoğuşturması; yaklaşık 2 °C'ye düşürülen yoğuşma sıcaklığı
- tuzlu su yoğuşturması; yaklaşık -10 °C'ye düşürülen yoğuşma sıcaklığı
- amonyaklı tuzlu su yoğuşturması; yaklaşık -40 °C'ye (tek aşamalı) veya -60 °C'ye (çift aşamalı) düşürülen yoğuşma sıcaklığı
- kriyojenik yoğuşturma; yaklaşık -120 °C'ye düşürülen yoğuşma sıcaklığı - pratikte çoğunlukla yoğuşturma cihazında -40 ve -80 °C arasında işletilir
- kapalı devre inert gazlı yoğuşturma.

Yoğuşturma, doğrudan (yani gaz ve soğutucu sıvı arasındaki temas) veya dolaylı (yani ısı eşanjörü aracılığıyla soğutma) soğutma vasıtasıyla gerçekleştirilir. Doğrudan yoğuşturmada ilave ayrıştırma aşamasının gerekmesi nedeniyle dolaylı yoğuşturma tercih edilmektedir. Geri kazanım sistemleri basit, tekli yoğuşturuculardan enerji ve buhar geri kazanımını azamiye çıkarmak için tasarlanmış olan daha karmaşık olan çoklu yoğuşturucu sistemlerine kadar değişmektedir.

Kriyojenik yoğuşturma işlemi, ayrı ayrı buhar basınçlarına bakılmaksızın tüm VOC ve uçucu inorganik kirleticilerle başa çıkabilmektedir.

Tekniğin açıklaması, uygulaması, avantajları/dezavantajları ve sınırları/kısıtları hakkında daha fazla bilgi almak için CWW MET-REF'e bkz [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Elde edilen çevresel yararlar

- uçucu organik bileşikler ve kokulu maddeler azaltılmaktadır.

Çapraz-medya etkileri

- atık su üretimi (yoğuşturma tesisinde üretilen miktar; nem içeriği ve seçilen soğutma sıcaklığı ile doğru orantılı olan yoğuşma sıvısı miktarı ile doğru orantılıdır)
- soğutucu ortam tüketimi (ör. hava, tuzlu su, amonyaklı tuzlu su, azot)
- enerji tüketimi.

Operasyonel veriler

Operasyonel veriler Tablo 4.13'te verilmektedir.

Parametre	Performans oranı	Emisyon düzeyi	Notlar
	%	mg/Nm ³	
Koku	60 – 90 ¹		
Amonyak	20 – 60 ¹		
¹ CWW MET-REF'ten			

Tablo 4.13: Yoğuşma kullanımı ile ilişkili operasyonel veriler

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

- bkz. CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Referans literatür

CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

4.4.2.2.3 Adsorpsiyon

Tanım

Adsorpsiyon, gaz moleküllerinin katı bir yüzeyde (adsorban) tutulduğu, belirli bileşiklere diğerlerine tercih eden ve böylece bunları atık akımlarından uzaklaştıran heterojen bir tepkimedir. Yüzey, olabildiğince fazla adsorbe edildiğinde, adsorbe edilen içerik, adsorban rejenerasyonunun bir parçası olarak desorbe edilir. Desorbe edildiklerinde, kontaminantlar genellikle yüksek yoğunluktadır ve geri kazanılabilir ya da azaltılabilirler (imha edilebilirler).

Başlıca adsorpsiyon sistemi türleri şunlardır:

- sabit yataklı adsorpsiyon
- akışkan yataklı adsorpsiyon
- sürekli devingen yataklı adsorpsiyon
- Basınç Salınlı Adsorpsiyon (PSA).

Tipik adsorbanların örnekleri şunlardır:

- Geniş etkililik aralığına sahip olan ve polar olan ve olmayan bileşiklerle kısıtlı olmayan en yaygın adsorban olarak Granül Aktif Karbon (GAC); GAC örnek olarak potasyum permanganat gibi oksidanlarla veya kükürt bileşikleriyle emprenye edilebilmektedir (ağır metallerin tutulmasını daha iyi hale getirecek şekilde).
- Zeolitler (özellikleri üretim biçimine bağlı olup, ya salt moleküler elek, seçici iyon değiştirici veya hidrofobik VOC adsorberi edici işlev görür)
- VOC'ye göre yüksek derecede seçici olmayan, granül veya boncuk şeklinde kullanılan makro-gözenekli polimer parçacıkları
- silika jel
- sodyum-alüminyum silikatlar.

Sürekli ve eşzamanlı rejenerasyon yöntemlerinin yanı sıra, sabit yataklı adsorberlere ait adsorbanın rejenere edildiği bazı yöntemler vardır:

- termal salınlı rejenerasyon
- vakumlu rejenerasyon
- PSA.

Tekniğin açıklaması, uygulaması, avantajları/dezavantajları ve sınırları/kısıtları hakkında daha fazla bilgi almak için CWW MET-REF'e bkz [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Elde edilen çevresel yararlar

- VOC geri kazanımı
- yeniden sirküle edilemeyen veya adsorban olarak GAC kullanımı olasılığı ile başka şekilde kullanılamayan, rejenere edilemeyen ve bunun yerine yakılan kirleticilerin (VOC, kokular, eser gazlar vb. örneklerinde olduğu gibi üretim veya AAT gibi arıtma tesislerinden gelen tehlikeli maddeler) azaltımı.

Sonuçta ortaya çıkan rejenerasyon gerekliliklerinin karlılığı olumsuz etkilemesi nedeniyle, azaltım teknolojisi şeklindeki uygulama çok yüksek VOC konsantrasyonlarına sahip atık gazlar için tavsiye edilmemektedir. Bunlar normalde daha uygun tekniklerdir.

Çapraz-medya etkileri

- adsorbanların tüketilmesi
- enerji tüketimi
- soğutma suyu tüketimi.

Operasyonel veriler

Operasyonel veriler Tablo 4.14'te verilmektedir.

Parametre	Performans oranı	Emisyon düzeyi	Notlar
	%	mg/Nm ³	
VOC	80 – 95 ¹		GAC
Koku	80 – 95 ¹		GAC, zeolit
Cıva		<0,01 – 0,05 ¹	GAC
Hidrojen sülfür	80 – 95 ¹		GAC
¹ CWW MET-REF'ten			

Tablo 4.14: Adsorpsiyon kullanımı ile ilişkili operasyonel veriler

Uygulanabilirlik

- bkz. CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Ekonomi

- bkz. CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Referans literatür

CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

4.4.2.2.4 Yaş gaz yıkama kulesi

Tanım

Yaş yıkama (veya absorpsiyon), birbiri ile temas halindeki çözünabilir gaz ile çözücü - genellikle su arasındaki kütle transferidir. Kimyasal geri kazanım için fiziksel yıkama tercih ediliyorken, kimyasal yıkama gaz halindeki bileşiklerin uzaklaştırılması ve azaltımı ile sınırlıdır. Fiziko-kimyasal yıkama ara pozisyonu üstlenmektedir. Bileşen, emici sıvı içinde çözündürülür ve gaz halindeki bileşenin geri kazanılmasına olanak tanıyan tersinir bir kimyasal tepkimeye dahil edilir.

Giderilecek olan kirleticilere bağlı olarak farklı sulu yıkama sıvıları kullanılmaktadır:

- asıl amacın bu kontaminantların geri kazanılması ve yeniden kullanılması olduğu ve çözücülerin ve hidrojen halojenürleri veya amonyak gibi gazların giderilmesinin amaçlandığı su
- hidrojen halojenürleri, kükürt dioksit, fenoller, klor gibi asit bileşenlerini gidermek amacıyla alkali çözeltiler; ayrıca birinci aşama sulu absorpsiyondan sonra kalan hidrojen halojenürlerini gidermek için ikinci aşama yıkama için de kullanılmaktadır; biyogaz kükürt giderimi
- alkali oksidasyonu çözeltileri; yani sodyum hipoklorit, klor dioksit, ozon veya hidrojen peroksit içeren alkali çözeltiler
- kokunun giderilmesi için sodyum hidrojen sülfid çözeltileri (ör. aldehytler)
- atık gazdaki cıvanın giderilmesi için Na_2S_4 çözeltileri
- amonyak giderimi için asidik çözeltiler.

Aşağıda örnekleri verilen farklı tipte yıkayıcılar kullanılmaktadır:

- elyaf salmastralı yıkama kuleleri
- hareketli yataklı yıkama kuleleri
- dolgulu yataklı yıkama kuleleri
- çarpma levhali yıkama kuleleri
- püskürtme kuleleri.

Tekniğin açıklaması, uygulaması, avantajları/dezavantajları ve sınırları/kısıtları hakkında daha fazla bilgi almak için CWW MET-REF'e bkz [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Elde edilen çevresel yararlar

- hidrojen halojenürler, SO_2 , amonyak, hidrojen sülfür gibi gaz halindeki kirleticilerin giderilmesi
- SO_2 veya hidrojen halojenürlerin giderilmesi
- belirli yıkama kulesi türleri ile tozun giderilmesi (bkz. Kısım 4.4.2.1.3).

Operasyonel veriler

Operasyonel veriler Tablo 4.15'te verilmektedir.

Parametre	Performans oranı	Emisyon düzeyi	Notlar
	%	mg/Nm ³	
Hidrojen florür	>99 ¹	<50 ¹	Su
		<1 ¹	Alkali
Hidrojen klorür	>99 ¹	<50 ¹	Su
		<10 ¹	Alkali
Kromik asit		<0,1 – 1 ¹	Su
Amonyak	>99,9 ¹	<1 ¹	Asit
Kükürt dioksit	80 – 99 ¹	<40 ¹	Alkali
Hidrojen sülfür	90 – 95 ¹		Alkali
Organik bileşikler	95 – 99 ¹		

¹ CWW MET-REF'ten

Tablo 4.15: Yaş gaz yıkayıcıların kullanımı ile ilişkili operasyonel veriler

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

- bkz. CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Referans literatür

CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

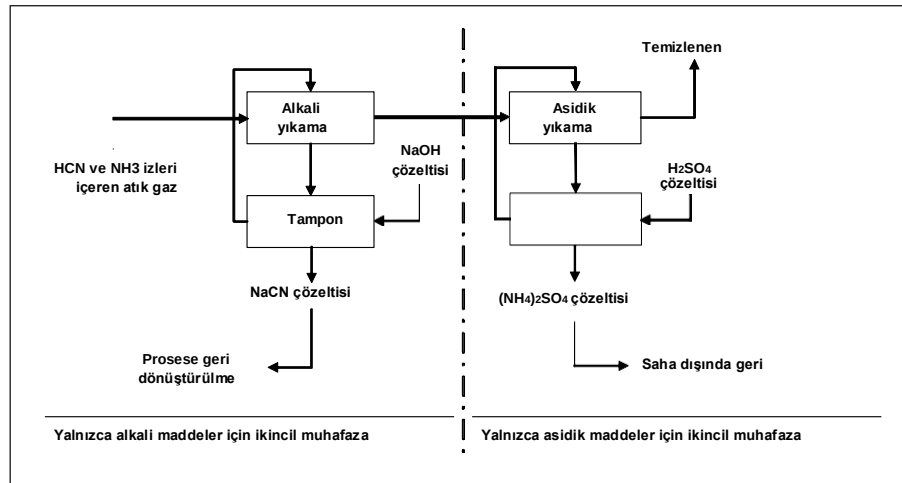
4.4.2.2.5 Atık gazlardan HCN ve NH₃ giderimi

Tanım

Hidrojen siyanür (HCN) ve amonyak (NH₃), NaOH çözeltili bir alkali yıkayıcı ve H₂SO₄ çözeltili bir asidik yıkayıcı kullanılarak atık gazlardan uzaklaştırılır. Her yıkayıcı için çözelti, tampon kap ile yıkayıcı arasında devridaim yaptırılır. Serbest OH⁻ içeriği atık gaz akışından HCN'nin absorpsiyonu bakımından çok düşükse veya serbest H₂SO₄ içeriği amonyak absorpsiyonu bakımından çok düşükse, her bir yıkayıcıdaki çözeltiden düzenli olarak numune alınır ve değiştirilir. Mümkün olduğunda, alkali yıkayıcıdan gelen kullanılmış çözelti, ham maddelerin yerini alması amacıyla prosese geri dönüştürülür. Asidik yıkayıcıda oluşan amonyum sülfat çözeltisi saha dışında (örneğin gübre fabrikalarında) geri dönüştürülebilir.

Güvenlik amacıyla, asidik yıkayıcının ikincil muhafazası, alkali yıkayıcının ikincil muhafazasından ve üretim binasının geri kalanından kesin olarak ayrılır. Buradaki amaç, kaza yaşanması durumunda asitlerin siyanür içeren çözeltilere temas etmesini önlemektir, zira bu durumda başta çalışma alanları olmak üzere çevreye HCN yayılacaktır.

Bu tekniğin şematik açıklaması Şekil 4.3'te gösterilmektedir.



Şekil 4.3: Atık gazlardan HCN ve NH₃ giderimi

Elde edilen çevresel yararlar

- atık gazlardan HCN ve NH₃ giderimi
- alkali yıkayıcıdan atık suyun gelmemesi (ham maddelerin yerini alması alkali yıkayıcının proseste yeniden kullanılması)
- asidik ve alkali muhafazanın kesin biçimde ayrıştırılması, kaza durumunda tehlikeli madde emisyonlarının potansiyelini azaltır.

Atık gazlardan HCN ve NH₃ giderimi ile elde edilen emisyon düzeyleri Tablo 4.16'da verilmektedir.

	Yoğunluk	Kütle debisi	Referans
HCN	1 mg/m ³	3 g/s	CyPlus, Almanya
NH ₃	1,2 mg/m ³	3 g/s	

Tablo 4.16: Atık gazlardan HCN ve NH₃ gideriminde elde edilen emisyon düzeyleri

Çapraz-medya etkileri

- enerji tüketimi.

Operasyonel veriler

Operasyonel veriler Tablo 4.17’de verilmektedir.

		Arıtma sistemi girişindeki debi ve yoğunluklar	Referans
Arıtma kapasitesi	Gaz akışı	3400 m³/s 50 mg/m³ HCN 250 mg/m³ NH₃	CyPlus, Almanya
Genel verim	%99,2		

Tablo 4.17: Atık gazlardan HCN ve NH₃ giderimine ilişkin operasyonel veriler

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

- düşük işletme maliyetleri
- hammadde maliyetinin azaltılması.

Uygulamanın itici gücü

- atık gazlardan toksik bileşiklerin giderilmesi.

Örnek fabrikalar

- CyPlus, Almanya.

4.4.2.2.6 Çift yataklı oksitleyici sistemler

Tanım

Çift yataklı RTO (Rejeneratif Termal Oksitleyici) sistemi, çözücü yüklü gazın CO₂ ve H₂O buharına dönüştürülmesi için olanak sunar.

Oksitleyici, içinde seramik ısı eşanjörü ortamının yer aldığı takviye edilmiş ve yalıtılmış çift yataklı odacıktan oluşur. Gaz akışı, uzaktan modem tabanlı telemetri tanılmasına sahip entegre bir Programlanabilir Mantık Kontrolü (PLC) sistemi vasıtasıyla gaz akışının yönünü düzenli aralıklarla değiştiren sıfır sızıntılı buhar vanası mekanizması ile otomatik olarak kontrol edilir. Proses gazının bol miktarda oksijen içeriyor olması sayesinde, oksitleyicide tutuşma noktasına ulaşıldığında tam yanma kolayca gerçekleşir (tipik olarak RTO için 870 ila 927 °C ve RCO için 316 ila 427 °C – Rejeneratif Katalitik Oksidasyon). Proses hidrokarbonları karbondioksit ve su buharına dönüştürülür. Gelen proses gazında bulunan yeterli düzeydeki solvent konsantrasyonu (400+ PPM) sayesinde, solvent ısı salınımının ekzotermi yeterli olacaktır ve böylece VOC'lerin imhası, brülörden ilave yardımcı ısı enerjisi alınmasına gerek duyulmaksızın kendi kendine yeten ve alevsiz (NO_x olmadan) bir şekilde gerçekleşecektir. Rejeneratif ısı transferi sayesinde üst düzey ısı geri kazanımı (tipik olarak %95 birincil ısı geri kazanımı) elde edilecektir. VOC yüklü proses havası, yüksek sıcaklıktaki seramik ısı transferi ortamı ile dolu olan gözenekli yatağa girer. Birinci ısı geri kazanımı yatağının önceden ısıttığı hava, hidrokarbonların karbondioksit ve su buharı halinde oksitlendiği merkezi yanma odacığından geçer ve daha sonra sıcak havadan alınan ısının yatağa geri transfer edildiği ikinci ısı geri kazanımı yatağından çıkar. Sıcaklık dağılımının oksitleyici boyunca dengesiz biçimde gerçekleşmesini önlemek için, iki yatak arasında eşit bir sıcaklık profilinin muhafaza edilmesi amacıyla otomatik buhar vanası akış değiştirme mekanizması ve PLC kontrolleri ile gaz akış yönü düzenli aralıklarla değiştirilir.

Elde edilen çevresel yararlar

- >%99 VOC azaltımı
- >%95 ısı geri kazanımı ihmal edilebilir NO_x düzeyi.

Çapraz-medya etkileri

- CO₂ (ve H₂O buharı) üretimi.

Operasyonel veriler

VOC yüklü proses havası, yüksek sıcaklıktaki seramik ısı transferi ortamı ile dolu olan gözenekli yatağa girer. Birinci ısı geri kazanımı yatağının önceden ısıttığı hava, hidrokarbonların karbondioksit ve su buharı halinde oksitlendiği merkezi yanma odacığından geçer ve daha sonra sıcak havadan alınan ısının yatağa geri transfer edildiği ikinci ısı geri kazanımı yatağından çıkar. Sıcaklık dağılımının oksitleyici boyunca dengesiz biçimde gerçekleşmesini önlemek için, iki yatak arasında eşit bir sıcaklık profilinin muhafaza edilmesi amacıyla otomatik buhar vanası akış değiştirme mekanizması ve PLC kontrolleri ile gaz akış yönü düzenli aralıklarla değiştirilir.

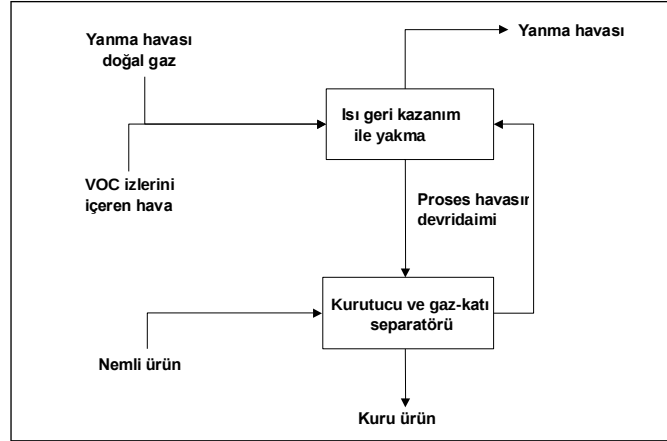
Uygulanabilirlik

1680 ila 136200 m³/s noktasal kaynaklar için geçici kullanıma yönelik mobil üniteler de vardır.

4.4.2.2.7 Uçucu Organik Bileşikleri (VOC'ler) içeren çürük gazların yakılması

Tanım

Kullanılan hammaddede, üretim prosesinin farklı gaz akışlarında bulunabilen uçucu organik bileşikler (ör. benzen) az miktarlarda yer alabilmektedir. VOC içeren gaz akışları belirlenir ve diğerlerinden ayrıştırılır. VOC'ler doğal gaz ile çalışan havalı ısıtıcıda yakılır. Yakma kaynaklı enerji geri kazanılır. Bu enerji ile devridaim kurutma havası ısıtılır. Şekil 4.4'te bu tekniğin şeması verilmektedir.



Şekil 4.4: Uçucu Organik Bileşikleri (VOC'ler) içeren proses havasının yakılması

Klorlu bileşiklerin yakılması halinde dioksin/furan (PCDD/F) oluşumu riski ortaya çıktığından dolayı, aşağıdaki işletme koşulları halojenli organik maddelerin yakılması için genellikle uygun kabul edilmektedir (bu koşullar, yakma ile ilgili farklı AB yönetmeliğinde belirtilmiştir; ör. atıkların yakılmasına ilişkin 2000/76/EC sayılı Yönerge):

- >1100 °C sıcaklık (%1'den az halojenli organik madde içeren atıkların yakılması sırasında 850 °C)
- kalma süresi >2 s
- oksijen içeriği >%3.

Ek olarak, yanmanın hemen ardından dioksinlerin/furanların oluşumunu destekleyen koşullar önlenmelidir. Bu durum, yanma sonrası gazların yüksek sıcaklıklardan dioksinlerin/furanların yeniden oluştuğu sıcaklık aralığının altına çok hızlı bir şekilde soğutulduğu 'hızlı söndürülme' süreci sağlar.

Bu değerler, PCDD/F emisyonlarının 0,1 ng TEQ/Nm³ düzeyinin altında tutulması amacıyla tasarlanmıştır.

Halojenli VOC maddelerinin yakılması ile ilgili durumda HCl yıkama kulesi gereklidir.

Elde edilen çevresel yararlar

- atık gazlardan VOC'lerin (benzen gibi) giderilmesi
- hava ısıtıcısının çalıştırılmasında doğal gazdan tasarruf edilmesi.

Elde edilen emisyon düzeyleri Tablo 4.18’de verilmektedir.

	VOC yoğunluğu	Kütle debisi	Referans
Atık gaz	<0,6 mg/m ³	0,4 g/s	CyPlus, Almanya

Tablo 4.18: VOC’lerin yakılmasından sonra elde edilen emisyon düzeyleri

Çapraz-medya etkileri

- yok.

Operasyonel veriler

Operasyonel veriler Tablo 4.19’da verilmektedir.

		Arıtma sistemi girişindeki debi ve yoğunluk	Referans
Arıtma kapasitesi	Gaz akışı	2500 m ³ /s Değişken benzen yoğunluğu	CyPlus, Almanya
Genel verim		%99,9	

Tablo 4.19: VOC’lerin yakılmasına ait operasyonel veriler

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

- enerji maliyetlerinin düşürülmesi
- karşılaştırmalı olarak düşük yatırım maliyetleri.

Uygulamanın itici gücü

- atık gazlardan toksik bileşiklerin giderilmesi.

Örnek fabrikalar

- CyPlus fabrikası, Almanya.

4.4.2.2.8 Katalitik oksidasyon

Tanım

Katalitik oksitleyiciler termal oksitleyiciler ile oldukça benzer biçimde işlerler ve aralarındaki temel fark, alev bölgesinden geçtikten sonra gazın katalizör yatağından geçiyor olmasıdır. Katalizör, oksidasyon tepkime hızını artırma etkisine sahiptir ve dönüşümün termal oksidasyon ünitelerinden daha düşük tepkime sıcaklıklarında gerçekleşmesini sağlar. Dolayısıyla katalizörler daha az oksitleyici kullanımına imkan tanır.

Atık gaz, katalizör yatağına girmeden önce yardımcı brülörler tarafından yaklaşık 300 – 500 °C'ye ısıtılır. Katalizörün azami çıkış sıcaklığı tasarımı tipik olarak 500 - 700 °C'dir.

Katalitik oksidasyon sistemlerinin farkı gaz akışının katalizör ile temas ettirilmesi yöntemidir. Hem sabit yataklı hem de akışkan yataklı sistemler kullanılır.

VOC oksidasyonuna yönelik katalizörler tipik olarak aşağıdakiler arasından seçilir:

- seramik üzerinde desteklenen platin, paladyum ve rodyum gibi kıymetli metaller veya
- seramik peletler üzerinde desteklenen metaller veya adi metaller veya
- bakır, krom, mangan, nikel, kobalt vs. oksitleri gibi genellikle mekanik olarak güçlü bir taşıyıcı tarafından desteklenen tek veya karışık metal oksitleri.

Tekniğin açıklaması, uygulaması, avantajları/dezavantajları ve sınırları/kısıtları hakkında daha fazla bilgi almak için CWW MET-REF'e bkz [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Elde edilen çevresel yararlar

- VOC emisyonlarının giderilmesi
- CO ve PM emisyonlarının azaltılması (PM için özel operasyonel cihazlar gereklidir).

Çapraz-medya etkileri

- enerji tüketimi.

Operasyonel veriler

Operasyonel veriler Tablo 4.20'de verilmektedir.

Parametre	Performans oranı (%)	Emisyon düzeyi (mg/l)
VOC	90 – 99 ¹	<1 – 20 ¹
CO	>98 ¹	
PM ₁₀	50 – 99,9 ¹	
¹ CWW MET-REF'ten		

Tablo 4.20: Katalitik oksidasyon kullanımı ile ilişkili operasyonel veriler

Uygulanabilirlik

Katalitik oksidasyon en fazla, VOC türü ve yoğunluğundaki değişikliğin az olduğu ve katalizör zehirlerinin veya diğer tortu oluşturuca kontaminantların mevcut olmadığı durumda çıkış gazı hacimlerinin düşük olduğu sistemler için uygundur.

Ekonomi

- bkz. CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Referans literatür

CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

4.4.2.3 Yanma ürünü çürük gazlardaki gazlı kirleticilerin azaltımı için atık gaz arıtma teknikleri

4.4.2.3.1 Asit gazlarının ve florürlerin azaltımı için sorbent enjeksiyonu

Tanım

Baca Gazı Kükürt Giderimi (FGD) sorbent enjeksiyonundaki tepkime ilkesi, tepkin malzemenin atık gaz akışına girmesi ve bu akışın içinde dağılmasıdır. Bu malzeme, daha sonra atık gaz akışından giderilmesi (ör. ESP veya torba filtre kullanılarak) gerekli olan katıyı meydana getirmek için SO_x türleri ile tepkimeye girer. En fazla kullanılan sorbentler şunlardır:

- kireç
- sodyum hidrojenkarbonat (sodyum bikarbonat)
- sodyum karbonat (soda).

Sorbent seçimi, bulunurluk durumuna bağlıdır. Bu sorbent, çoğu durumda, kireçtaşı, dolomit veya bu hammaddelerden türetilen hidratlı bileşikler gibi doğal olarak oluşan bir malzemedir.

Bu sorbentler ayrıca başta hidrojen klorür ve florür olmak üzere diğer asit gazlarının giderilmesinde de etkilidir. Bu asit gazlarının geri kazanılması amaçlanıyorsa, atık gazın ön arıtmadan geçirilmesi gereklidir (sulu yıkama, bkz. Kısım 4.4.2.2.4).

Üç tür sorbent enjeksiyonu tekniği vardır:

- kuru sorbent enjeksiyonu
- yarı kuru (veya yarı yaş) enjeksiyon
- kireç sütünün yaş enjeksiyonu.

Kuru sorbent enjeksiyonunda ince toz haline getirilmiş olan sorbent ya baca gazı akışına enjekte edilir ya da tepkime kulesine eklenir ve ikincisi daha verimli bir yöntemdir. Sorbentin gaz akışına enjekte edildiği durumda, bu işlem en fazla tepkin olduğu sıcaklık ve koşullara göre çeşitli pozisyonlarda gerçekleştirilebilir.

Yarı kuru sorbent enjeksiyonunda sorbent, tepkime sırasında sıvının sürekli olarak buharlaşması sağlanacak şekilde bir tepkime odacığına süspansiyon veya çözelti (damlacıklar) halinde eklenir. Sonuçta elde edilen kuru ürün, odacığın tabanından veya partikül azaltımı cihazından toplanır.

Yaş sorbent enjeksiyonunda SO₂, partikül kontrol sisteminden ayrıldıktan ve ısı eşanjöründen geçtikten sonra, ince öğütülmüş kireçtaşının (kireç sütü) sulu süspansiyonu ile doğrudan temas yoluyla FGD emicisinde baca gazından uzaklaştırılır. Yıkanan baca gazı buğu gidericiden geçtikten sonra baca veya soğutma kulesinden havaya salınır. Tepkime ürünleri emiciden geri çekilir ve susuzlaştırma ve ilave işleme için yönlendirilir.

Tekniğin açıklaması, uygulaması, avantajları/dezavantajları ve sınırları/kısıtları hakkında daha fazla bilgi almak için CWW MET-REF'e bkz [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Elde edilen çevresel yararlar

- atık gazdaki asit gazlarının (ör. SO₂, SO₃, HCl, HF) azaltımı.

Çapraz-medya etkileri

- kuru ve yarı kuru soğurum ile ilgili durumda ortaya çıkan artık, orijinal sorbentin ve geri dönüştürülemiyor ya da geri kazanılamıyor ise bertaraf edilmesi gereken tepkime ürünlerinin karışımıdır
- sorbent tüketimi
- kuru ve yarı kuru sorbent enjeksiyonu için enerji tüketimi
- kuru ve yarı kuru sorbent enjeksiyonu için su tüketimi.

Operasyonel veriler

- bkz. CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

- bkz. CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Örnek fabrikalar

- Colorobbia, İtalya (ayrıca bkz. Kısım 6.1.4.3).

Referans literatür

CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

4.4.2.3.2 NO_x'in (SNCR ve SCR) seçkili indirgemesi

Tanım

NO_x'in seçkili olarak indirgenmesi, NH₂-X bileşiklerinin (burada X = H, CN veya CONH₂) baca gazı akışına enjeksiyonunu ve böylece azot oksitlerin azota ve suya indirgenmesini ifade eder. En yaygın indirgeme maddesi %25 sulu amonyak çözeltisi veya saf amonyaktır. Diğer tepkime maddeleri üre çözeltileri, nitrolim veya siyanamittir.

Seçkili NO_x indirgemesinin farklı varyantları vardır:

- seçkili katalitik olmayan indirgeme (SNCR)
- seçkili katalitik indirgeme (SCR).

SNCR ile ilgili durumda, indirgeme maddesi çürük gazların 930 ve 980 °C arasındaki ısıya eriştiği bölgede enjekte edilir ve üre ise gaz ısısının 950 ve 1050 °C arasında olduğu bölgede enjekte edilir. Enjeksiyon, yanma sonrasında ve diğer arıtma işlemi öncesinde meydana gelir. Optimum indirgeme veriminin temel parametreleri sıcaklık, NH₃/NO_x molar oranı ve kalma süresidir. Yukarıda belirtilen seviyenin altındaki sıcaklıklar, dönüştürülmemiş amonyağın salınmasına (amonyak kayması) neden olur; düzeyin önemli ölçüde üzerindeki sıcaklıklar amonyağı NO_x olarak oksitler. SNCR işletimi 0,5 – 0,9 molar oranı aralığındaki NH₃/NO_x ile gerçekleştirilir. Amonyak kayması daha yüksek düzeylerde (>1,2) de meydana gelebilmektedir ve böylece filtreden geçen ve çürük gaz bacasının üzerinde gözle görünür beyaz duman bulutların oluşumuna yol açabilen amonyum klorür ve sülfat aerosollerini üretir. Tepkime verimi bakımından kalma süresi ve karışım kalitesi belirleyicidir. Çık kısa kalma süresi amonyak kaymasına neden olur.

SCR ile ilgili olarak ise, çürük gaz akışı ve enjekte edilen madde, katalizöre bağlı olarak 200 ve 500 °C arasındaki işletme sıcaklığı ile katalizör üzerinden geçirilir. Katalizörün optimum karşımı (yani NH₃/NO_x molar oran) yaşamsal önemdedir. Amonyak kayması potansiyelini sınırlamak için molar oran düzeyi genellikle 1,1'in altında tutulur.

SNCR'ye kıyasla ciddi derecede düşük olan sıcaklıklar, toz azaltımı ve FGD gibi diğer arıtma cihazlarının akış yönünde SCR montajı yapılmasını olanaklı kılar. Bu 'soğuk' Denox işlemiyle, FGD'den sonra hava (optimum oksijen içeriğini kontrol etmek için) ve amonyak karışımı eklenir. Kükürten arındırılmış baca gazı akışının yeniden ısıtılarak gereken tepkime sıcaklığına ulaştırılması gerekir. Bu prosedürün avantajı, toz adsorpsiyonu olması nedeniyle amonyak kayması potansiyelinin olmamasıdır.

Tekniğin açıklaması, uygulaması, avantajları/dezavantajları ve sınırları/kısıtları hakkında daha fazla bilgi almak için CWW MET-REF'e bkz [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Elde edilen çevresel yararlar

- kimyasal üretimi, yanma veya proses fırınları gibi proseslerden gelen azot oksitlerin azaltımı

Çapraz-medya etkileri

- amonyak tüketimi
- amonyağın buharlaştırılması için buhar tüketimi
- enerji tüketimi.

Operasyonel veriler

- bkz. CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

- bkz. CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Referans literatür

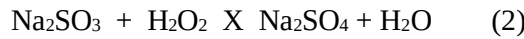
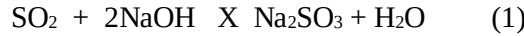
CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

4.4.2.3.3 Yaş SO₂ azaltımı teknikleri**Tanım**

Tepkime prosesine indirgeme maddesi olarak kükürt eklenmesi durumunda kükürt dioksit emisyonları açığa çıkar. SO₂'nin giderilmesi bakımından çeşitli çıkış gazı arıtma yöntemi vardır:

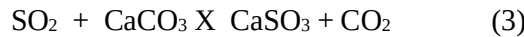
- kostik soda ile yıkama.

Kostik soda ile yıkama yapılırken SO₂ sodyum sülfite dönüştürülür. Bazı durumlarda ise, sodyum sülfat oluşumunu hızlandırmak için atık suya hidrojen peroksit eklenebilir.



- kalsiyum karbonat ile yıkama – Baca Gazı Kükürt Giderimi (FGD).

Kalsiyum karbonat ile yıkama yapıldığında, SO₂ kalsiyum sülfite veya kalsiyum sülfat çamuruna dönüşür.



Tepkime (4) yalnızca yüksek sıcaklıkta (>900 °C) gerçekleşebilmektedir:

Elde edilen çevresel yararlar

- SO₂ azaltımı.

Elde edilen emisyon düzeyleri Tablo 4.21’de verilmektedir.

	Yoğunluk	Kütle debisi	Referans
Atık gaz	100 – 200 mg/Nm ³		

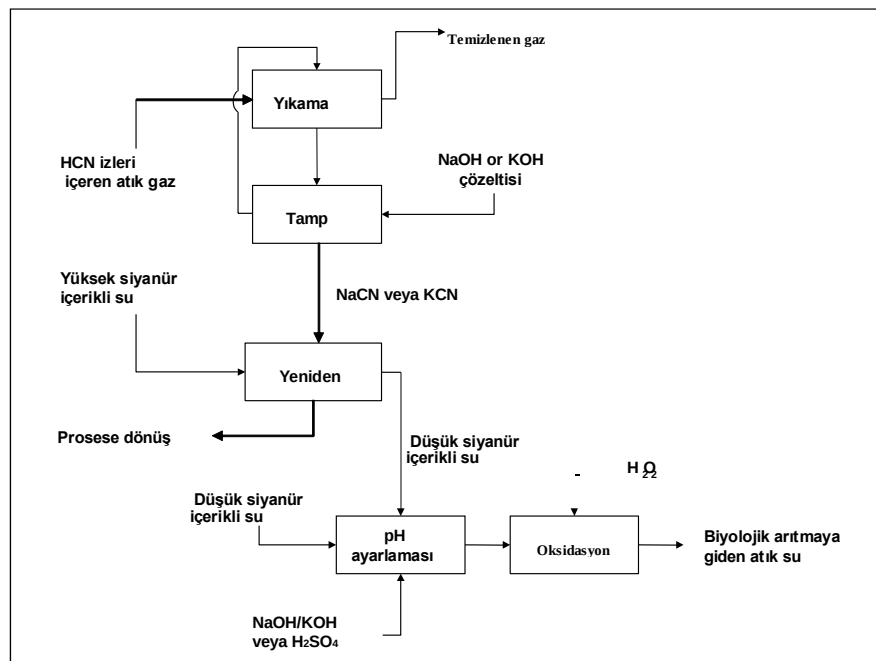
Tablo 4.21: SO₂ azaltımından sonra elde edilen emisyon düzeyleri

4.4.3 Kombine atık su ve atık gaz arıtma teknikleri

4.4.3.1 Oksitleyici madde olarak hidrojen peroksit (H_2O_2) kullanılarak atık gazlardan ve atık sulardan siyanürlerin temizlenmesi ve geri dönüştürülmesi

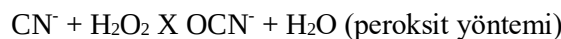
Tanım

Siyanürler (HCN gazı biçimindeki) $NaOH$ çözelti (veya KOH çözeltisi) ile yıkama kulesi kullanılarak atık gazlardan uzaklaştırılır. Çözelti, tampon kap ile yıkayıcı arasında devridaim yaptırılır. Serbest OH^- içeriği gaz akışından HCN 'nin absorpsiyonu bakımından çok düşükse, çözelti çözeltiden düzenli olarak numune alınır ve değiştirilir. Siyanürlerle yüklü olan kullanılmış çözelti, üretim prosesindeki hammaddeleri ikame etmek için diğer CN bakımından zengin atık su akımları ile (bu durumda siyanür bileşikleri üretilir) birlikte daha sonra yeniden şartlandırılır (yeniden şartlandırma, temelde olarak oldukça kararlı/homojen bir CN konsantrasyonu elde etmek için kullanılmış çözeltinin karıştırılmasından meydana gelir). Yeniden şartlandırma ünitesinde CN^- içeriği düşük atık su akışı mevcuttur. Geri kalan siyanür, pH ayarlamasından ve hidrojen peroksit (H_2O_2) ile oksidatif imhadan yararlanılarak CN^- içeriği düşük atık su ile birlikte imha edilir. Bu tekniğin şematik açıklaması Şekil 4.5'te gösterilmektedir.



Şekil 4.5: Atık gazlardan ve atık sulardan siyanürlerin temizlenmesi ve geri dönüştürülmesi

H_2O_2 tabanlı teknolojinin kullanılması (örneğin hipokloritin aksine) tuzların ve AOX yan ürünlerinin açığa çıkmasına neden olmaz.



Elde edilen çevresel yararlar

- atık gazlardan ve atık sulardan HCN/CN^- 'nin giderilmesi
- atık su akışlarının hammadde olarak yeniden kullanımı
- atık suda AOX olmaması
- kontamine atık olmaması

Biyolojik AAT'ne deşarj edilecek olan elde edilen emisyon düzeyleri Tablo 4.22'de verilmektedir.

	Yoğunluk	Kütle debisi	Referans
Atık gaz	1 mg HCN/m ³	3 g HCN/s	CyPlus, Almanya
Atık su	1,1 mg CN ⁻ /l	2,3 g CN ⁻ /s	

Tablo 4.22: Siyanürlerin yıkanması ve geri dönüştürülmesi sonrasında elde edilen emisyon düzeyleri

Çapraz-medya etkileri

- enerji tüketimi.

Operasyonel veriler

Operasyonel veriler Tablo 4.23'te verilmektedir.

		Yoğunluk	Referans
Arıtma kapasitesi	Gaz akışı	3400 m ³ /s 50 mg HCN/m ³	CyPlus, Almanya
	Yüksek CN ⁻ yoğunluklu atık su	1 m ³ /s %5 CN ⁻	
	Düşük CN ⁻ yoğunluklu atık su	15 m ³ /s 700 mg HCN/m ³	
Genel verim	%99,9		

Tablo 4.23: Siyanürlerin yıkanması ve geri dönüştürülmesine ait operasyonel veriler

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

AOX yükünün olmaması nedeniyle atık su arıtımı ile ilgili maliyet düşüştü. Bu teknik bazı tesislerde uygulanmaktadır.

Uygulamanın itici gücü

- atık gazlar ve atık sulardan toksik bileşiklerin giderilmesi.

Örnek fabrikalar

- CyPlus fabrikası, Almanya.

4.4.4 Sıvı (susuz) ve katı artıkların arıtma teknikleri

4.4.4.1 Koyulaştırma ve susuzlaştırma

Tanım

Çamur koyulaştırma ve çamur susuzlaştırma, çamurun katı içeriğini artırmak ve su fraksiyonunun bir parçasını girmek amacıyla yapılan işlemlerdir. Bunların yararı, müteakip arıtma işlemlerini kolaylaştırmak ve ayrıca arıtma ekipmanının gereken boyut ve kapasitesini azaltmak için hacimde önemli (yaklaşık beş kat veya daha fazla) bir azalmanın ortaya konulmasıdır. Her iki arıtma işleminin tek farkı giderin suyun miktarı ile ilgilidir.

Ortak teknikler şunlardır:

- çökeltme tankının kullanıldığı cazibeli koyulaştırma veya sedimentasyon
- dekanter santrifüj ya da deliksiz sepetli santrifüj olarak işletilen ve yüksek katı yakalaması için ideal olan santrifüjlü koyulaştırma (susuzlaştırma tekniği olarak da)
- flotasyonlu koyulaştırma
- yerçekimi kayışlı koyulaştırma işleminde tahrikli silindirler üzerinde hareket eden bir yerçekimi kayışı kullanılarak, şartlandırılmış çamur bir uçtan bir besleme/dağıtım kutusuna eklenir, çamur bir dizi bıçak ile sırt ve kerti açılır ve böylece serbest kalan suyun kayıştan geçmesine izin verilir.
- döner tamburlu koyulaştırma, polimer beslemeli çamur şartlandırma sisteminden ve polimer ile ince çamurun topaklaşacak şekilde karıştırıldığı ve ardından döner elekli tamburlardan sudan ayrıştırıldığı döner silindirik eleklerden oluşan ünedir
- kayışlı filtre presi ile susuzlaştırma işleminde, şartlandırılmış çamur koyulaşması ve yerçekimi sayesinde sudan ayrılması için cazibeli drenaj bölümüne alınır ve bu işleme aynı anda drenajı artıran ve kokuyu azaltan vakum ile destek verilir; bunun ardından alçak basınçlı bölümde basınç verilerek çamur zıt gözenekli kayışlar arasında sıkılarak fazla su serbest bırakılır.
- filtre presi ile susuzlaştırma işleminde ise yüksek basınç altında katı/sıvı ayrıştırması gerçekleşir, partiküller filtre keki olarak alıkonacak şekilde çamur bir dizi filtre bezinden geçmeye zorlanır ve süzüntü atık su arıtma tesisine geri hõnderilir.

Tekniğin açıklaması, uygulaması, avantajları/dezavantajları ve sınırları/kısıtları hakkında daha fazla bilgi almak için CWW MET-REF'e bkz [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Elde edilen çevresel yararlar

- müteakip arıtma işlemlerinin kolaylaştırılması için artıkların hacmi azaltılır.

Çapraz-medya etkileri

- enerji tüketimi
- kimyasalların tüketimi (ör. topaklaştırıcılar, polimerler)
- yıkama suyu tüketimi
- sulu artıkların AAT'nde artırılmaları gereklidir
- gürültü ve koku sorunu görülebilir.

Operasyonel veriler

Elde edilebilir emisyon düzeyleri/performans oranları için bkz. CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

- ekonomik bilgiler için bkz. CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Referans literatür

CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

4.4.4.2 Stabilizasyon ve koşullama

Tanım

Aritma çamurunun stabilizasyonu, koyulaştırma ve/veya susuzlaştırma öncesindeki ön arıtma işlemidir.

Stabilizasyon teknikleri şunlardır:

- esasen ya ön arıtma olarak, yani susuzlaştırmadan önce, ya da arıtma sonrasında, yani susuzlaştırmadan sonra, pH'ı >12'ye yükseltmek ve böylece patojenleri öldürmek için kireç kullanılan kimyasal stabilizasyon
- termal stabilizasyon, çamurun basınçlı kaptaki 260 °C'ye kadar sıcaklıklarda ve 2,8 MPa'ya kadar basınçlarda yaklaşık 30 dakika süreyle ısıtılması yoluyla gerçekleştirilir. Bu teknik koşullandırma tekniği olarak da kullanılır.
- aerobik çürütme, bir tankta – atık su arıtımı için aerobik aktif çamur sürecine benzer olarak – hava veya saf oksijen ve yeterli karıştırma ile çalışarak aktif çamur içeriğinde %75 ila 80 düzeyinde azalma sağlar; bu teknik, ayrıca bir çamur çürütme sürecinin tasarlanması halinde cazip bir seçenek oluşturur
- anaerobik çürütme, yaklaşık 22 MJ/Nm³ düzeyindeki düşük bir ısıtma değeri ile birlikte mezofilik (30 ila 38 °C) veya termofilik (49 ila 57 °C) aralıkta havasız bir tankta çalışarak ve yanıcı bir gaz karışımı (%65 ila 70 metan, %25 ila 30 karbon dioksit az miktarlarda azot, hidrojen, hidrojen sülfür, vs.) üreterek gerçekleşir
- ikili çamur stabilizasyonunda ise yukarı yöndeki aerobik termofilik ve aşağı yöndeki anaerobik mezofilik çürütmeyi birleştirilir.

Çamur koşullandırmasının amacı koyulaştırma ve/veya susuzlaştırma şartlarının iyileştirilmesidir. Koşullama teknikler şunlardır:

- örmek olarak ferrik klorür, kireç, şap ve organik polimerler (pıhtılaştırıcılar ve topaklaştırıcılar) kullanılarak yapılan kimyasal koşullama
- çamurun basınçlı kaptaki ısıtıldığı termal koşullama.

Tekniğin uygulaması, avantajları/dezavantajları ve sınırları/kısıtları hakkında daha fazla bilgi almak için CWW MET-REF'e bkz [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Elde edilen çevresel yararlar

- kokulu bileşiklerin giderilmesi veya miktarının azaltılması
- biyoçözünür çamur katılarının miktarının azaltılması
- susuzlaştırma işleminin iyileştirilmesi
- patojenlerin azaltılması
- putrefaksiyon olasılığının giderilmesi veya azaltılması

Çapraz-medya etkileri

- kimyasalların tüketimi (ör. kireç, polimerler)
- enerji tüketimi.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir.

CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

4.4.4.3 Isıl çamur azaltımı

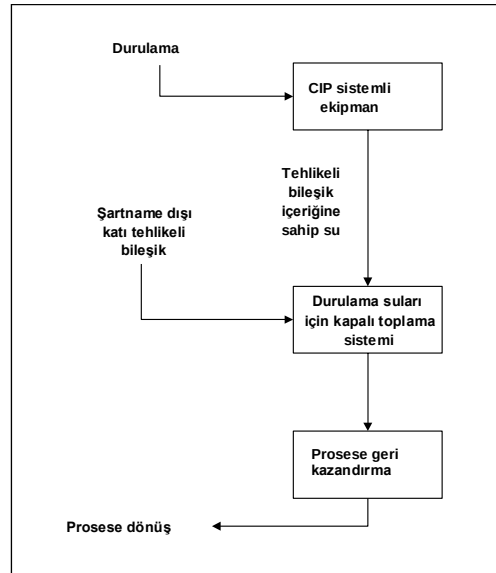
Isıl çamur azaltımı SIC tesislerinde görülen genel bir uygulama değildir. Genel olarak, yalnızca büyük tesislerde bu tür çamur arıtımı gerçekleştiriliyorken, diğer tesisler çamurlarını harici deşarja yönlendirir. Bunun nedenleri ise nitelikli personel gereksinimi, yüksek sermaye ve bakım giderleri ve üretilen ısınn sağladığı yararların normalde sadece ekipmanların halihazırda mevcut oldukları büyük tesisler ile ilgili olmasıdır [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

4.5 Altyapı

4.5.1 Katı tehlikeli bileşiklerle kontamine ekipmanların Yerinde Temizleme (CIP) sistemleri

Tanım

Üretim sırasında boru hatlarında, makinelerde ve kaplarda tehlikeli bileşikler (ör. katı siyanür) birikebilmekte ve bunun sonucunda ekipman arızasına veya tıkanmasına yol açabilmektedir. Yerinde Temizleme (CIP) sistemi, ekipmanların kapalı sistemde kolayca temizlenmesine ve durulanmasına olanak tanımaktadır. Bu sistem sayesinde işçiler zararlı emisyonlara maruz kalmamaktadır. Tehlikeli madde içeren durulama suyu kapalı boru tesisatında toplanır ve tanklarda depolanır. Durulama suyu, hammadde olarak tatlı su kullanımını azaltmak için mümkün olan hallerde üretime geri kazandırılır. Tesiste imal edilen ürünlerin katı tehlikeli bileşikler olduğu durumda, şartnameye uymayan ürünler (çözünebilir iseler) üretilen tehlikeli atık miktarını azaltacak şekilde durulama suyu toplama tanklarında çözündürülür ve prosese geri kazandırılırlar. Bu tekniğin şematik açıklaması Şekil 4.6'da gösterilmektedir.



Şekil 4.6: Katı tehlikeli bileşiklerle kontamine ekipmanların Yerinde Temizleme (CIP) sistemi

Elde edilen çevresel yararlar

- tehlikeli bileşik içeren katı atık olmaması
- tehlikeli bileşikler içeren atık suyun proses içinde geri kazanımı
- hammadde tüketiminin azaltılması (yani tatlı su)
- işçilerin korunması
- çevreye ve çalışma sahasına yayılan emisyonların azaltılması

Örnek olarak Almanya’da siyanür üreten bir fabrikada elde edilen emisyon düzeyleri Tablo 4.24’te verilmektedir.

	Yoğunluk	Kütle debisi	Referans
Katı atık		0 kg/yıl	CyPlus, Almanya

Tablo 4.24: Siyanürlerle kontamine ekipmanlara ait CIP (Yerinde Temizleme) için elde edilen emisyon düzeyleri

Çapraz-medya etkileri

- enerji tüketimi.

Operasyonel veriler

Örnek olarak Almanya’da siyanür üreten bir fabrikaya ait operasyonel veriler Tablo 4.25’te verilmektedir.

		Aritma sistemi girişindeki debi ve yoğunluk	Referans
Aritma kapasitesi	Durulama suyu	15 m³/s değişken siyanür yoğunluğu	CyPlus, Almanya
Genel verim	%99 ¹		
¹ Siyanürlerin geri kalan %1'i yan ürünler halinde birleşmekte (sulu ayrışım) ya da nihai olarak siyanür detoksifikasyon ünitesine gitmektedir.			

Tablo 4.25: Siyanürlerle kontamine ekipmanların temizlenmesine ilişkin operasyonel veriler

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

- atık su arıtımı ile ilgili maliyet düşüşü
- hammadde maliyetinin azaltılması.

Uygulamanın itici gücü

- çevreye ve çalışma sahasına yayılan emisyonların azaltılması

- CyPlus, Almanya.

4.5.2 Tesis işletiminde bilgisayarlı kontrol sisteminden yararlanılması

Tanım

SIC üretim fabrikasının işletimi, özellikle güvenlik ve çevre kontrolünün sağlanması adına çok sayıda parametrenin sıklıkla izlenmesini ve proses koşullarında ayarlamalar yapılmasını gerektirmektedir. Bilgisayar kontrol sistemi yüzlerce proses parametresinin izlenmesine yardımcı olabilmekte ve etkin, güvenli ve çevresel açıdan sağlam işletimi teminen gereken ayarlamaları otomatik olarak yapabilmektedir. Bilgisayarlı bir kontrol sisteminin kullanılması sayesinde, örneğin tankların aşırı dolmasını önlemek veya atık su üretimini en aza indirmek için otomatik kilitlemeler uygulanabilmektedir. Ayrıca, reaktörden en yüksek ürün veriminin alınmasını sağlayan koşulları da hassasiyetle izleyebilmektedir.

Elde edilen çevresel yararlar

- emisyonlarının azaltılması
- kontamine atık suyun azaltılması
- iş sağlığı ve güvenliği
- hammadde tüketiminin azaltılması
- daha yüksek ürün çıktısı.

Çapraz-medya etkileri

- yok.

Uygulanabilirlik

Bu teknik belirli durumlarda uygulanamamaktadır. Örneğin, SIC patlayıcılarının üretiminde, patlama risklerinin sıklıkla gözle kontrol, uzun süreli uzmanlık ve oldukça kalifiye personel sayesinde tespit edilmeleri nedeniyle manüel işletim esas alınmaktadır.

Ekonomi

- üretim maliyetlerinde ılımlı azalma (ör. enerji, atık arıtımı).

Uygulamanın itici gücü

- proses koşullarının daha etkin kontrolü
- emisyonlarının azaltılması.

Örnek fabrikalar

- CyPlus, Almanya.

4.6 Enerji

4.6.1 Yakalama metodolojisi

Tanım

Yakalama, üretim prosesinin enerji kullanımına göre optimize edilmesi amacıyla kimya sanayiinde kullanılan bir metodolojidir. Bu metodoloji, üretim prosesinin (ve hatta farklı fabrikalardaki çeşitli üretim proseslerinin) sıcak ve soğuk akışlar bakımından ele alınmasından ve prosesin toplam ısıtma ve soğutma gereksinimlerini temsil eden bir sıcaklık-entalpi diyagramı üzerinde sıcak ve soğuk bileşik eğriler oluşturulmasından meydana gelir. Sıcak ve soğuk bileşik eğrilerinin dokunmaya en yakın olduğu nokta, prostesten prosese maksimum olası ısı alışverişini gösteren yakalama olarak bilinmektedir.

Tekniğe ilişkin daha fazla açıklama için OFC MET-REF'e bkz [18, Avrupa EKÖK Bürosu, 2004].

Elde edilen çevresel yararlar

- üretim sahasında enerji dengesinin optimizasyonu.

Çapraz-medya etkileri

- yok.

Operasyonel veriler

Veri özütlemesi kesikli proseslerde yakalama metodolojisinin uygulanmasının anahtarıdır. Kestirme yollar mevcut değildir; maliyet tasarrufu (= enerji tasarrufu) fırsatları belirlenecekse, tüm proses akışlarının ayrıntılı ölçümleri ve zamanlamaları büyük önem taşımaktadır.

Uygulanabilirlik

Yakalamanın uygulanması sıklıkla tesis ekipmanlarının ürün akışı mantığına kıyasla daha farklı lokasyonlara tesis edilmesi sonucunu doğurur. Tasarım ve yerleşim süreci ilave ekipmanların (ör. pompalar, kompresörler, ısı eşanjörleri) ve boru tesisatı kesitlerinin teminini gerektirebilecek ve bunlar ise ilave masraflara yol açacaktır. Ayrıca, kumanda sisteminin karmaşıklığının önemli ölçüde artabileceği ve bu durumun ise örnek olarak kaza risklerini artırabileceği not edilmelidir. Isı değişim ekipmanının tasarımında ısı alışverişini sağlayan maddelerin (akışkanların) uyumluluğu dikkate alınmalıdır. Eğer maddeler (akışkanlar) ciddi derecede uyumsuz ise (ör. iki maddenin teması durumunda - korozyon sorunlarına başı olarak oluşan - patlama riski gibi) bunun yerine ara madde akışkanı ile enerji alışverişi yapılması örneğinde olduğu gibi alternatif enerji tasarrufu tekniklerinin güvenlik gerekçeleri ile değerlendirilmeleri gerekebilecektir.

Yakalama metodolojisi yeni ve büyük tesislerin tasarım safhasında daha yararlı biçimde kullanılabilirler. Yakalama metodolojisi mevcut tesislerde çoğunlukla uygulanamaz. Kesikli kipte işletilen tesislerde yakalamanın uygulanmasında zorluklar görülebilir (örneğin inorganik pigmentlerin üretildiği tesislerin büyük bölümünde bu durum geçerlidir).

Ekonomi

‘Klasik’ bir tesise kıyasla oluşacak ilave sermaye maliyeti, yeterli enerji tasarrufu ile dengelenebiliyor olmalıdır.

Referans literatür

OFC MET-REF [18, Avrupa EKÖK Bürosu, 2004].

4.7 Sınır ötesi teknikler**4.7.1 Toprak koruması****Tanım**

Toprağı, yüzey suyunu ve yeraltı suyunu kontamine etme potansiyeline sahip maddelerin (çoğunlukla akışkanlar) olduğu tesisler hiçbir sızıntı olayı meydana gelmeyecek şekilde inşa edilir, işletilir ve muhafaza edilirler. Bu tesisler olası mekanik, ısı veya kimyasal strese karşı yalıtılır, kararlı hale getirilir ve yeterli dayanımda olmaları sağlanır. Kaçakla hızla ve güvenilir biçimde tespit edilirler.

Sızan maddeler güvenli bir şekilde yakalanır ve arıtılır/bertaraf edilir. Bu işlem, diğer önlemler devreye girmeden önce saçılacak olan madde miktarına göre geçirimsiz ve kararlı bir tutma sahası kullanılarak gerçekleştirilir. Ayrıca, kaçak tespiti özelliğine sahip çift cidarlı ekipmanlar da kullanılabilir.

Katıların, sıvıların ve sıvılaştırılmış gazların depolaması ve elleçlemesinden dolayı çevreye emisyonların yayılmasını engellemek için kullanılan teknikler ESB MET-REF [8, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003] kapsamında tanımlanmaktadır.

Elde edilen çevresel yararlar

- toprağın, yüzey suyunun ve yeraltı suyunun kontaminasyonunun önlenmesi.

Çapraz-medya etkileri

- sorun bulunmamaktadır.

Operasyonel veriler

Toprak korumasına ilişkin önlemler, elleçlenen maddeden kaynaklanan tehlikelere göre değişmektedir. Bazı SIC tesislerinde uygulanan alıkonma hacimleri Tablo 4.26’da verilmektedir.

Alıkonma hacimleri		
İki faktörden daha büyük olanı		
A Fabrikası	En büyük tank veya varil kapasitesinin %110’u	Toplam depolama kapasitesinin %25’i
B Fabrikası	En büyük tank veya varil kapasitesinin %100’ü	Toplam depolama kapasitesinin %10’u

Tablo 4.26: Alıkonma hacimleri bakımından SIC tesislerinden örnekler

Aşağıdaki işletme önlemleri uygulanabilir:

- tüm yapı sınırlarının bütünlük ve sızdırmazlığı ve bunların su ya da başka maddeler tarafından penetrasýona karşı olan dirençlerinin test edilmesi ve kanıtlanması
- malzemelerin yüklenmesi ve boşaltılması işlemlerinin yalnızca sızıntı akışına karşı korumalı olan belirlenmiş alanlarda gerçekleştirilmesi. Bertaraf edilmeyi bekliyorken, tüm malzemelerin sızıntı akışına karşı korumalı olan belirlenmiş alanlarda toplanması ve depolanması.
- saçılmalara meydan verebilecek olan tüm pompa çukurlarının veya diğer arıtma tesisi bölmelerinin yüksek sıvı düzeylerinin tetiklediği alarmlarla donatılması
- tank ve boru hatlarının test ve muayenesi ile ilgili bir programın oluşturulması ve yürütülmesi
- su dışındaki materyallerin taşınmasında kullanılan borulardaki tüm vana ve flanşlarda kaçak muayenelerinin yapılması. Bu muayenelerin kaydının tutulması
- flanş veya vanaların konstrüksiyonunun teknik olarak sızdırmaz olması durumu haricinde, su dışındaki materyallerin taşınmasında kullanılan borulardaki vana ve flanşlardan kaynaklanan sızıntılar için toplama sisteminin sağlanması.
- yeterli miktarda muhafaza bariyerlerinin ve uygun emici malzemenin temini
- tüm bentlerin en az üç ila beş yılda bir test edilmesi.

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Uygulamanın itici gücü

- toprağın, yüzey suyunun ve yeraltı suyunun kontaminasyonunun önlenmesi.

Yasal düzenlemelere göre, Fransa, Almanya ve Hollanda'daki tüm kimya tesisleri toprak koruma önlemlerine sahip olmak zorundadır.

Örnek fabrikalar

- Galdácano, İspanya'da bulunan UEB fabrikası
- Thermphos fabrikaları, Almanya.

Referans literatür

ESB MET-REF [8, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

4.7.2 Personelin üst düzey ve sürekli eğitimi

Tanım

SIC üretim prosesinin karmaşıklığı, çağdaş teknolojilerin kullanımı, oldukça zehirli maddelerin üretiliyor olması ve acil durumların meydana gelebiliyor olması tesis operatörleri başta olmak üzere tesis personelinin ciddi şekilde strese sokabilmektedir. Kazalar minimumda tutulması, önlenmesi ve acil durumlarda hata riskinin azaltılması için özel eğitim ve öğretim programları uygulanmaktadır. Kimya mühendisliği ve operasyonları bakımından verilecek olan iyi temel eğitimin yanı sıra, tesis personeli işleri hakkında sürekli eğitim almaktadır. Sahip oldukları beceriler yazılı veya pratik sınavlar ile düzenli olarak değerlendirilebilir ve performans kaydı tutulabilir. Ayrıca, tüm operatörlere düzenli olarak acil durumlara müdahale, iş sağlığı ve güvenliği ve ürün ve nakliye emniyeti yönetmelikleri hakkında düzenli olarak eğitim verilir.

4.7.3 ve 4.7.6 Kısımlarında sunulan tekniklerin personelin eğitim ve öğretimi ile de ilişkili olduklarını not ediniz.

Elde edilen çevresel yararlar

- emisyonların hava, su ve toprağa yayılmalarına yol açabilecek olan olay ve kaza risklerinin azaltılması.

Çapraz-medya etkileri

- yok.

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

Personele daha iyi ve sürekli eğitim verilmesi, sorunlarla (kazalar ve acil durumlar da dahil olmak üzere) karşı karşıya kalındığında daha iyi karar alınmasını ve nihayetinde üretim maliyetlerinin azalmasını sağlar.

Uygulamanın itici gücü

- gelişmiş güvenlik standartları çevresel risklerin azalmasını sağlar.

Örnek fabrikalar

- CyPlus, Almanya.

4.7.3 Sektör Kodunun (IC) Uygulanması

Tanım

Sektör Kodları (ör. Uluslararası Siyanür Yönetimi Kodu), kimyasalların (ör. siyanürler) üretim, nakliye ve kullanımında insan ve çevrenin korunmasını sağlayan güvenlik, çevre ve kalite yönleri için oldukça yüksek standartları sağlamak amacıyla geliştirilmişlerdir. Kodların SIC üretimindeki uygulaması denetim, sertifikalandırma ve tesis personelinin eğitimi gibi faaliyetleri içermektedir.

Elde edilen çevresel yararlar

- üretimin genel çevresel etkisinin azaltılması.

Çapraz-medya etkileri

- yok.

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

Kodun uygulanması ile elde edilecek tasarruf bulunmamaktadır. Maliyetler, SIC üreticisinin uygulamakta olduğu standartlara bağlıdır ve böylelikle sağlam bir çevre yönetim sistemine zaten sahip olan üreticiler için daha düşük gider kalemi ortaya çıkıyorken, sahip olmayanlar bakımından daha fazla gider kalemi ortaya çıkacaktır.

Denetim işlemi bir gün sürebilir ve kurum içindeki denetim hazırlıkları ise personel giderleri gibi ilgili masraflarla birlikte birkaç günden birkaç haftaya kadar zaman alabilir.

Örnek fabrikalar

- CyPlus, Almanya.

4.7.4 Yağmur suyu toplama ve arıtma

Tanım

SIC maddelerinin üretiminde kullanılan ekipmanlar ve zeminler yağmura karşı her durumda korunmazlar (ekipmanların kapalı yapılara yerleştirilmesi yoluyla) ve yağmur suyunun toplanması, ekipman ve zeminlerdeki sızıntılar nedeniyle kontamine olup olmadığının incelenmesi ve kontaminasyon söz konusu ise alıcı suya bırakılmadan önce arıtıma gönderilmesi gerekebilir. Yeterli izleme şartlarının sağlanması kaydıyla, kontamine olmayan yağmur suyu doğrudan alıcı suya deşarj edilebilir.

İzleme sonuçlarına dayalı olarak izlenecek parametreler ve uygulanacak kirlilik önleme teknikleri özellikle tesiste yürütülen faaliyetlere, bunların alıcı sudaki etkisine ve ayrıca bölgesel olarak ciddi değişiklik gösteren yağış yoğunluğu ve sıklığına göre değişecektir. Yağışlı dönemlerde hızlıca izlenebilecek olan tipik parametreler arasında örnek olarak pH, bulanıklık, TOC, koku, yüzer maddeler yer alır. İzleme sıklığı (ör. sürekli, düzenli) aralarında yağış sıklığının, tesis büyüklüğünün (KOBİ'lerin sürekli izleme yapmaları çoğunlukla daha az olasıdır ve yağmur suyunu depolamada daha fazla zorluk yaşarlar) ve ayrıca tesiste yürütülen faaliyetler ile bunların alıcı sular bakımından sahip oldukları önem gibi çeşitli etkenlerin kombinasyonuna bağlıdır.

Kirlilik önleme tekniklerine ilişkin bazı örnekler aşağıda verilmektedir.

Kirletici yüküne bağlı olarak, kontamine yağmur suyu genellikle merkezi (biyolojik) atık su arıtma tesisinde veya yağmur suyu arıtıcısı (mekanik arıtma) kullanılarak arıtılır. Ortaya çıkan çamur ve tortu bertaraf edilir. Bir diğer seçenek ise ilk yağmur suyu akıntısının depolama tankında toplanması yavaşça arıtma tesisine yönlendirilmesidir; taşkın suyu ise alıcı suya deşarj edilir. Hassas akarsularla ilgili olarak, yağmur suyunun deşarjının/taşkınının debisi akarsu yatağı erozyonunu önleyecek şekilde sınırlandırılmalıdır.

Almanya'da buluna Marl kimya sahasında kontaminasyon yayılmasını önlemek amacıyla, alıcı suya doğrudan bırakılan yağmur suyu (kontamine olmadığı varsayılarak) ihtiyati bir işlem olarak kontaminasyona karşı sürekli izlenmektedir. Kontaminasyon tespit edilmesi durumunda, alıcı suya yapılan doğrudan deşarj durdurulur ve yağmur suyu arıtıma yönlendirilmeden önce depolanır.

Elde edilen çevresel yararlar

- alıcı suya yayılan difüz emisyonların azaltılması
- büyük çaplı sızıntıların önlenmesi

Çapraz-medya etkileri

- yok.

Operasyonel veriler

Marl kimya tesisinin yağmur suyu ve soğutma suyu kanallarında aşağıdaki parametreler sürekli olarak izlenmektedir:

- pH
- TOC (her üç ila beş dakikada bir örnek alınarak proses analizörü ile ölçülmektedir)
- yüzer maddeler
- bulanıklık (sürekli akış hücresi ile ölçülen)
- balık toksisitesi (test türü olarak Japon balığının kullanıldığı sürekli akışlı balık havuzunda ölçülen)
- uçucu organik bileşikler (isteğe bağlı olarak).

Yüksek değerlerin belirlenmesi durumunda (birinci yağmur suyu akıldaki bulanıklık ile ilgili olarak dahi) yağmur suyu depolanır ve Lippe nehrine deşarj edilmeden önce merkezi AAT’nde arıtılır.

Uygulanabilirlik

Sürekli izleme, arıtılacak olan atık suyun toplam hacmine kıyasla az miktardaki yağmur suyunun bulunduğu küçük tesislerde ekonomik olarak uygulanabilir olmayabilir. Büyük tesisler yağmur suyunu kontamine olup olmamasına bakmaksızın sistematik biçimde arıtmaya yönlendirmeyi seçebilirler.

Örnek fabrikalar

- Almanya’da bulunan Marl kimya tesisi.

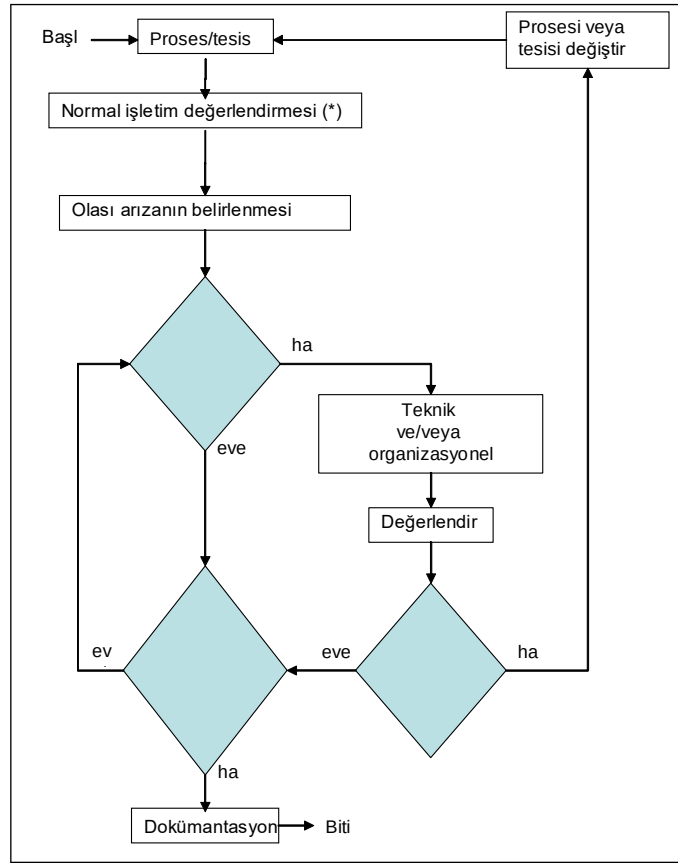
4.7.5 Güvenlik değerlendirme

Güvenlik değerlendirme, ciddi çevresel etkilere yol açma potansiyeline sahip kazaların önlenmesine yardım etmek amacıyla bu belgeye dahil edilmiştir. Bununla birlikte, bu konunun bu belgede tümüyle ele alınması imkan dahilinde değildir. Proses güvenliği konusu burada sunulandan çok daha kapsamlıdır ve bu bölümde sadece genel açıklamalar sunulmaktadır.

4.7.5.1 Kimyasal tepkimelerin fiziko-kimyasal güvenlik değerlendirme

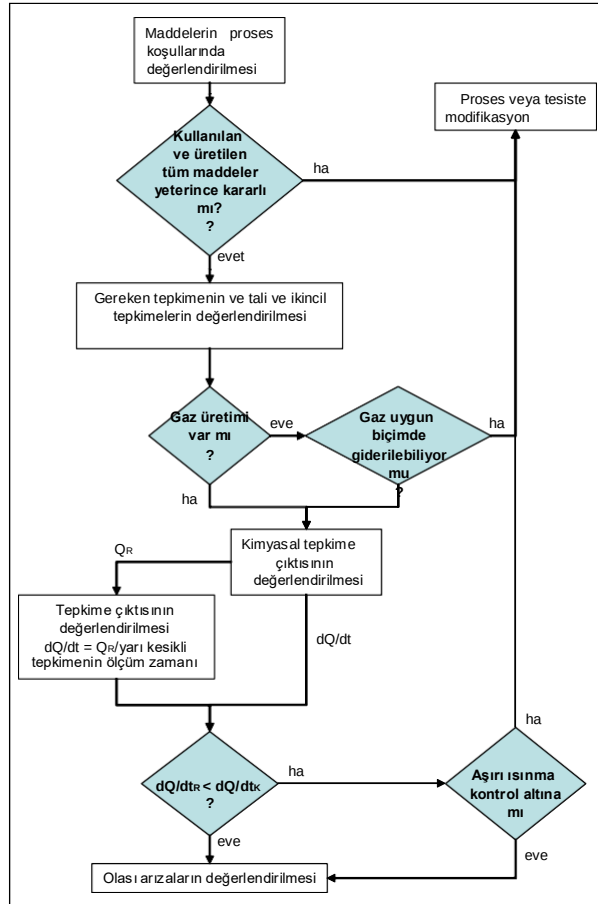
Tanım

Belirli bir tesisteki belirli bir proseste meydana gelen tepkimeye ilişkin yapılandırılmış güvenlik değerlendirme Şekil 4.7’de verilen şemaya göre yapılabilir. Değerlendirme, normal işletim bakımından yerine getirilir (bkz. Şekil 4.8) ve kimyasal prosesteki sapmalara ve fabrika işletimindeki sapmalara bağlı olarak oluşan etkiler (bkz. Tablo 4.27) hesaba katılır.



Şekil 4.7: Güvenlik değerlendirmesi prosedürü

Not: (*) bkz. Şekil 4.8



Şekil 4.8: Normal operasyonların tekrarlı değerlendirmesi

Arıza nedeni	aH_R	dM/dt	$(dQ_R/dt) - (dQ_K/dt)$	T_{exo}	an subst.
Kimyasal proseslerdeki sapmalara bağlı etkiler					
Başlangıç maddeleri (şartname, nitelik, özellik) ör.: - katalitik etkiye sahip kontaminasyon - yüksek/düşük yoğunluk - önceki kullanımdan kalıntılar - aktivatörlerin/inhibitörlerin ayrışması (ör. uzun süreli depolama sonucunda)					
Başlangıç maddelerinin/yardımcı malzemelerin varlığı, ör.: - kullanılan çözücü - çözelti güçlendirici - aktivatör/inhibitör					
Ölçüm, ör.: - yanlış madde, yanlış miktar/oran - ölçüm sıralamasının değiştirilmesi - yanlış ölçüm oranı					
Tepkime koşulları, ör.: - pH değerinde değişiklik - sıcaklık artışı/düşüşü - tepkime/kalma süresi, geciken tepkime başlangıcı - yan ürünlerde/kalıntılarda artış					
Karıştırma, ör.: - yetersiz çalkalama - katıların/katalizörlerin ayrıştırılması					
Tesis işletimindeki sapmalara bağlı etkiler					
Yedek enerji kullanılabilirliği, ör.: - basınçlı hava, azot - elektrik akımı - ısıtma ortamı, soğutma ortamı - havalandırma					
Isıtma/soğutma ortamı (sıcaklığı), ör.: sıcaklığın, emniyetli proses işletimi için belirlenmiş sıcaklığı aşması/altına düşmesi					
Proses ekipmanları, ör.: arıza					
Malzeme akışları, ör.: - pompa/vana arızası - hatalı vana işletimi - tesisatın/vanaların/bağlantı parçalarının tıkanması (özellikle havalandırma boruları) - diğer tesis kısımlarından gelen ters akım					
Doldurma düzeyi, ör.: - aşırı dolm - vana kaçağı - yoğuşturucu kaçağı (ısı eşanjörleri)					
Çalkalama, ör.: - arıza - yüksek viskozite - mekanik olarak ısıtma					
Bileşenlerin bütünlüğü, ör.: - korozyon (özellikle de ısı transferi sistemlerine giden/gelen malzeme taşkınından kaynaklanan) - Mekanik hasar					

Tablo 4.27: Tesis işletimine veya kimyasal proseslerdeki sapmalara bağlı olarak ortaya çıkan etkilerin analiz şablonu

Bölüm 4

Maddelere ve tepkimelere ilişkin olan fiziko-kimyasal güvenlik verilerinin tamamı, teknik ve organizasyonel güvenlik tedbirlerinin yanı sıra, gereken ekipmanlar bakımından değerlendirilmelidir. Aşağıda örnekleri verilen önemli fiziko-kimyasal parametreler hesaba katılmalıdır:

- hem ilgili tepkime hem de olası ikincil tepkimeler (ör. ayrışma) ile ilgili tepkime entalpileri (aH_R)
- tepkimeden veya olası ayrışmadan kaynaklanması muhtemel gaz yayılması (M) ve gaz yayılma hızı (dM/dt) veya bu bağlamda elde edilen parametreler
- sıcaklık fonksiyonu olarak ilgili olması durumunda ısı üretim hızı (dQ_R/dt)
- sistemin toplam ısı giderim kapasitesi (dQ_K/dt)
- ilgili maddelerin ve tepkime karışımlarının proses koşullarındaki kararlılığı bakımından limit sıcaklık (T_{exo})
- tepkime entalpisinde veya gaz yayılmasında artışa veya limit sıcaklıkta (T_{exo}) azalmaya neden olan yeni istenmeyen ürünlerin veya yan ürünlerin (ve maddelerin) ortaya çıkması.

Bir prosesin yeterli biçimde kontrol edilebilmesini sağlayan önlemler arasında aşağıdakiler yer alır (önceliğe göre sıralanmamıştır):

Önleyici önlemler	Tasarım önlemleri
(tercih edilen) - organizasyonel önlemler - kontrol mühendisliği tekniklerini kapsayan tasarımlar - tepkime durdurucular - acil durum soğutması	- basınca dayanıklı konstrüksiyon - yeterli tutma hacmini de içerecek şekilde basınç tahliyesi

Elde edilen çevresel yararlar

- büyük çaplı kazaların ve madde sızıntılarının önlenmesi

Uygulanabilirlik

- kimyasal tepkimelere benzerdir ve ayrıca kurutma veya distilasyon gibi diğer operasyonlar için de geçerlidir
- güvenlik ile ilgili önemli örnekler, organik tozların ve çözücü buharlarının elleçlenmesidir

Ekonomi

- güvenlik önlemlerinin getirdiği ek maliyetler
- basınca dayanıklı konstrüksiyon ile ilgili durumda karşılaşılan yüksek maliyet

Uygulamanın itici gücü

- süreç güvenliği.

Referans literatür

OFC MET-REF [18, Avrupa EKÖK Bürosu, 2004].

4.7.5.2 Aşırı tepkimelerin önlenmesi

Tanım

Aşırı tepkimenin sonuçları ciddi olabilmektedir. Dolayısıyla tesisler, benzer olayların tekrarını önlemek için proses tasarımı kontrolü, enstrümantasyon ve kilitlemeler yoluyla tepkime sapmasına imkan tanıyan koşulların önlenmesine odaklanmalıdır. Tesisler, aşırı tepkimeleri önlemek için aşağıdaki adımları atmalıdır:

- içsel güvenli olma durumunu artıran proses değişiklikleri. İdari kontrollere olan bağımlılığın azaltılması amacıyla içsel olarak daha güvenli süreçler göz önünde bulundurulmalıdır
- insan hatası olasılığının en aza düşürülmesi
- aşırı basınca ve sonunda kabın patlamasına yol açabilecek olayların anlaşılması
- alınan derslerden yararlanılması. Kalite kontrolü ve operatör hatası konularının ötesine geçilerek gerçek kök nedenlerin belirlenmesi
- Standart İşletme Prosedürlerinin (SOP'ler) değerlendirilmesi
- çalışan eğitiminin ve gözetiminin değerlendirilmesi
- aşırı tepkimeyi önleyen tedbirlerin (ör. nötralizasyon, bastırma) değerlendirilmesi
- acil durumun tahliye sisteminin etkililiğinin değerlendirilmesi

Elde edilen çevresel yararlar

- aşırı tepkimelerin ve bunların sonuçlarının önlenmesi

Uygulanabilirlik

- egzotermik tepkimelerle ilgili durumlar başta olmak üzere, genel olarak uygulanabilir
- kendiliğinden tepkime potansiyeline sahip depolanmış mallarla da ilgilidir.

Uygulamanın itici gücü

- kazaların ve bunların sonucunda çevreye yayılan emisyonların önlenmesi

Referans literatür

OFC MET-REF [18, Avrupa EKÖK Bürosu, 2004].

4.7.6 Çevre yönetimi araçları**Tanım**

En iyi çevresel performans, genellikle en iyi teknolojinin tesis edilmesi ve en etkin ve verimli şekilde işletilmesiyle sağlanır. Bu husus, “teknikler” ifadesinin «hem kullanılan teknolojiyi hem de tesisin projelendirilme, inşa, bakım, işletim ve devreden çıkarılma şeklini içerir» şeklindeki EKÖK Yönergesi tanımında kabul edilmektedir.

EKÖK tesisleri ile ilgili olarak bir Çevre Yönetim Sistemi (ÇYS), işletmecilerin bu proje, inşaat, bakım, işletim ve devreden çıkarma konularını sistematik ve kanıtlanabilir bir şekilde ele almak üzere kullanabilecek oldukları bir araçtır. Bir ÇYS, çevre politikasının geliştirilmesi, uygulanması, sürdürülmesi, gözden geçirilmesi ve izlenmesi ile ilgili olan organizasyonel yapıyı, sorumlulukları, uygulamaları, prosedürleri, prosesleri ve kaynakları içerir. Çevre Yönetim Sistemleri, bir tesisin genel yönetim ve işletiminin içsel parçasını oluşturmaları durumunda en fazla etki ve verimi ortaya koyarlar.

Avrupa Birliği’nde bulunan birçok kuruluş EN ISO 14001: 2004’e veya AB çevre yönetimi ve denetleme planı olan EMAS’a dayalı çevre yönetim sistemlerini gönüllü olarak uygulama kararı almıştır. EMAS’ın kapsamında EN ISO 14001’in yönetim sistemi gereklilikleri yer alır ve bunun yanı sıra yasal uygunluk, çevresel performans ve çalışanların katılımına da ayrıca vurgu yapılır. Bunlara ek olarak, yönetim sisteminin kurum dışından doğrulanmasını ve bir resmi çevre beyanının validasyonu gerekli kılınır (EN ISO 14001 kapsamındaki öz beyan, kurum dışı doğrulamanın alternatifidir). Standartlaştırılmamış ÇYS’leri uygulamaya alma kararı vermiş olan birçok kuruluş da vardır.

Hem standartlaştırılmış sistemler (EN ISO 14001: 2004 ve EMAS) hem de standartlaştırılmamış («özeleştirilmiş») sistemlerde kuruluşlar ilkesel olarak kuruluşu işletme biçiminde ele alımyorken, EKÖK Yönergesi kapsamında düzenlemeye tabi olan işletmenin bir tesis (Madde 2’de tanımlandığı gibi) olması nedeniyle bu belgede örneğin ürün ve hizmetleriyle ilgili olan tüm faaliyetlerini kapsamayan daha dar bir yaklaşım benimsenmektedir.

Bir EKÖK tesisine ilişkin çevre yönetim sistemi (ÇYS) aşağıdaki bileşenleri içerebilmektedir:

- (a) çevre politikası tanımı
- (b) hedef ve amaçların planlanması ve oluşturulması
- (c) prosedürlerin başlatılışı ve işleyişi
- (d) kontrol ve düzeltici faaliyet
- (e) yönetim gözden geçirmesi
- (f) düzenli çevre beyanının hazırlanması
- (g) belgelendirme kuruluşu veya kurum dışı ÇYS doğrulayıcısı tarafından yapılan validasyon
- (h) tesisin kullanım ömrünün sonunda devreden çıkarılmasına ilişkin olan tasarım hususları
- (i) temizleyici teknolojilerin geliştirilmesi
- (j) karşılaştırmalı değerlendirme.

Bu hususiyetler aşağıda daha ayrıntılı olarak açıklanmaktadır. Tamamı EMAS kapsamında yer alan (a) - (g) bileşenleri hakkında ayrıntılı bilgi edinmek isteyen okuyucunun aşağıdaki referans literatürüne başvurması önerilir.

(a) Çevre politikası tanımı

Üst yönetim, bir tesise ilişkin çevre politikasının belirlenmesinden ve aşağıdakilerin sağlanmasından sorumludur:

- faaliyetlerin niteliğine, ölçeğine ve çevresel etkilerine uygun olması
- kirlilik önleme ve kontrolü taahhüdünü içermesi
- yürürlükteki tüm ilgili çevre mevzuat ve düzenlemelerine ve kuruluşun taahhütte bulunduğu diğer şartlara uyma taahhüdünü içermesi
- çevresel amaç ve hedeflerin belirlenmesi ve gözden geçirilmesi için çerçeve sağlaması
- belgelendirilmesi ve tüm çalışanlara bildirilmesi
- kamunun ve ilgili bütün tarafların erişimine açık olması.

(b) Planlama şöyledir:

- çevre üzerinde önemli etkileri olan veya olabilecek faaliyetleri belirlemek ve bu bilgileri güncel tutmak için tesisin çevreyle ilgili yönlerinin belirlendiği prosedürler
- kuruluşun taahhüt ettiği ve yürüttüğü faaliyetlerinin çevresel boyutları bakımından geçerli olan yasal ve diğer şartların belirlendiği ve bunlara erişim sağlandığı prosedürler
- yasal ve diğer şartları ve ilgili tarafların görüşlerini dikkate almak suretiyle, belgelendirilmiş çevresel amaç ve hedeflerin oluşturulması ve gözden geçirilmesi
- her bir ilgili fonksiyon ve seviyede amaç ve hedeflerin gerçekleştirilmesi için sorumluluğun ve ayrıca bunlara ulaşılması gerek duyulan araçların ve takvimin belirlenmesi de dahil olmak üzere bir çevre yönetim programının oluşturulması ve düzenli olarak güncellenmesi.

(c) Prosedürlerin başlatılışı ve işleyişi

Prosedürlerin bilinmesini, anlaşılmasını ve prosedürlere uyulmasını sağlayan sistemlere sahip olunması önemlidir ve bundan dolayı etkili bir çevre yönetiminin kapsamında aşağıdakiler yer alır:

(i) Yapı ve sorumluluk

- belirli bir yönetim temsilcisinin atanmasını da içeren rollerin, sorumlulukların ve yetkilerin tanımlanması, belgelendirilmesi ve bildirilmesi
- insan kaynakları ve uzmanlık becerileri, teknoloji ve finansal kaynaklar da dahil olacak şekilde çevre yönetim sisteminin uygulanması ve kontrolü için gerekli kaynakların sağlanması

(ii) Eğitim, farkındalık ve yeterlilik

- faaliyetin çevresel etkilerini önemli ölçüde etkileyebilecek olan tüm personelin yeterli eğitimi almasını sağlamaya yönelik olarak eğitim gereksinimlerinin belirlenmesi.

(iii) İletişim

- tesisin çeşitli düzey ve fonksiyonları arasında dahili iletişimin sağlanmasına yönelik prosedürlerin yanı sıra, kuruluş dışındaki ilgili taraflarla diyalogu teşvik eden prosedürler ve kuruluş dışındaki ilgili taraflardan gelen iletişimlerin alınması, belgelendirilmesi ve makul olan durumlarda bunlara yanıt verilmesi prosedürlerinin oluşturulması ve sürdürülmesi.

(iv) Çalışan katılımı

- kitap önerisi sistemi veya proje bazlı grup çalışmaları veya çevre komiteleri gibi uygun katılım biçimlerini yürürlüğe koyarak çalışanların yüksek düzeyde çevresel performans elde edilmesi amacıyla sürece dahil edilmesi.

(v) Dokümantasyon

- yönetim sisteminin temel unsurlarını ve bunların etkileşimini tanımlamak ve ilgili belgelere yön vermek için matbu veya elektronik biçimde güncel bilgilerin oluşturulması ve sürdürülmesi.

(vi) Etkili proses kontrolü

- hazırlık, çalıştırma, rutin işletim, kapatma ve anormal koşullar gibi tüm çalışma biçimlerinde proseslerin yeterli kontrolü
- bu parametrelerin ölçüm ve kontrolüne ilişkin olarak temel performans göstergelerinin ve yöntemlerinin belirlenmesi (örneğin debi, basınç, sıcaklık, bileşim ve miktar)
- kök nedenleri belirlemek için anormal işletme koşullarının belgelendirilmesi ve analizi ve ardından olayların tekrarlanmamasını sağlamak için bunların ele alınması (bu işlemler, nedenlerin tanımlanmasının bireylerin suçlanmasından daha önemli olduğu bir ‘suçlamama’ kültürü ile kolaylaştırılabilir).

(vii) Bakım programı

- ekipmanların, normların vs. teknik açıklamalarına ve ayrıca ekipman arızalarına ve sonuçlarına dayalı olarak yapılandırılmış bakım programının oluşturulması
- yeterli kayıt tutma sistemleri ve tanısal testler ile bakım programının desteklenmesi
- bakımın planlanması ve yürütülmesi ile ilgili sorumluluğun net biçimde verilmesi.

(viii) Acil durumlara hazırlık ve müdahale

- kaza ve acil durumların yaşanma potansiyelinin ve yapılacak müdahalenin belirlenmesi ve bunlarla ilişkili olabilecek çevresel etkilerin önlenmesi ve azaltılması için prosedürlerin oluşturulması ve sürdürülmesi.

(d) Kontrol ve düzeltici faaliyet:

(i) İzleme ve ölçme

- performansın, ilgili operasyonel kontrollerin ve tesisin çevresel amaç ve hedeflere olan uygunluğunun takibi ile ilgili bilgilerin kaydı da dahil olmak üzere, çevre üzerinde önemli bir etkisi olabilecek operasyon ve faaliyetlerin temel özelliklerini düzenli olarak izlemek ve ölçmek için belgelendirilmiş prosedürlerin oluşturulması ve sürdürülmesi (Emisyonların İzlenmesine ilişkin Referans belgeye de bkz.)
- İlgili çevre mevzuatı ve yönetmeliklerine olan uygunluğun düzenli olarak değerlendirilmesi için belgelendirilmiş bir prosedürün oluşturulması ve sürdürülmesi.

(ii) Düzeltici ve önleyici tedbir

- izin koşullarının, diğer yasal şartların ve ayrıca amaç ve hedeflerin ele alınması ve bunlarla olan uyumsuzluğun değerlendirilmesi, sebep olunan etkilerin hafifletilmesi ve sorunun büyüklüğü ile orantılı ve karşılaşılan çevresel etki ile tutarlı olan düzeltici ve önleyici tedbirin yerine getirilmesi sorumluluk ve yetkisinin belirlenmesi ve sürdürülmesi

(iii) Kayıtlar

- eğitim kayıtları ile yapılan denetim ve incelemelerin sonuçları da dahil olmak üzere, okunaklı, tanımlanabilir ve izlenebilir çevresel kayıtların belirlenmesi, sürdürülmesi ve imhası ile ilgili prosedürlerin oluşturulması ve sürdürülmesi.

(iv) Denetim

- çevre yönetim sisteminin planlanan ayarlamalara uygun olup olmadığını ve düzgün bir şekilde uygulanıyor ve sürdürülüyor olup olmadığını belirlemek amacıyla personel ile yapılan görüşmeleri, işletme koşullarının ve ekipmanların incelenmesini ve kayıtlar ile dokümantasyonun gözden geçirilmesini içerecek ve yazılı rapora bağlanacak şekilde çalışanlarca (iç denetim) veya kuruluş dışı taraflarca (dış denetim) tarafsız ve nesnel olarak yürütülecek olan ve denetim kapsamı, sıklığı ve metodolojilerinin yanı sıra, denetimlerin yürütülmesi ve sonuçların raporlaması ile ilgili sorumlulukları ve şartları da kapsayan periyodik çevre yönetim sistemi denetimlerine yönelik program(lar)ın ve prosedürlerin belirlenmesi ve sürdürülmesi
- denetimin veya ilgisine göre denetim döngüsünün; faaliyetlerin nitelik, ölçek ve karmaşıklığına, ilgili çevresel etkilerin önemine, önceki denetimlerde tespit edilen sorunların önem ve aciliyetine ve çevre sorunlarının geçmişine bağlı olarak azami üç yıllık aralıklarla tamamlanması - daha önemli çevresel etkiye sahip daha karmaşık faaliyetler daha sık denetlenirler
- Denetim sonuçlarının takibini sağlamak için uygun mekanizmalara sahip olunması.

(v) Yasal uygunluğun düzenli olarak değerlendirilmesi

- yürürlükteki çevre mevzuatına ve tesisin sahip olduğu çevre izin/izinlerinin şartlarına uygunluğun gözden geçirilmesi
- değerlendirmenin dokümantasyonu.

(e) Yönetim gözden geçirmesi:

- çevre yönetim sisteminin sürekli uygunluğunu, yeterliliğini ve etkililiğini temin etmek amacıyla üst yönetim tarafından kendi belirlediği aralıklarla gözden geçirme yapılması
- yönetimin bu değerlendirmeyi yapabilmesini teminen gerekli bilgilerin toplanmasının sağlanması
- gözden geçirmenin dokümantasyonu.

(f) Düzenli çevre beyanının hazırlanması:

- tesisin çevresel amaç ve hedeflerine kıyasla elde ettiği sonuçlara özellikle dikkat edilen bir çevre beyanının hazırlanması. Düzenli olarak hazırlanır – emisyonların, atık oluşumunun vs. önemine bağlı olarak yılda bir kez veya daha az sıklıkta. Bu beyanın kapsamında ilgili tarafların bilgi gereksinimleri dikkate alınır ve genel erişime sunulur (ör. elektronik yayınlarda, kütüphanelerde vs.).

Bir beyan hazırlanırken işletmecii, seçilen göstergelerin aşağıdakileri sağladığından emin olarak ilgili ve yürürlükte olan çevresel performans göstergelerinden yararlanabilir:

- tesis performansının doğru bir şekilde değerlendirilmesi
- anlaşılabilir ve net olması
- tesisin çevre performansının gelişiminin değerlendirilebilmesi için önceki yıla göre mukayese yapma olanağının sunulması
- ilgisine göre sektörel, ulusal veya bölgesel göstergeler ile karşılaştırma yapılması olanağının sunulması
- ilgisine göre düzenleyici gereklilikler ile karşılaştırma yapılması olanağının sunulması

(g) Belgelendirme kuruluşu veya kurum dışı ÇYS doğrulayıcısı tarafından yapılan validasyon:

- yönetim sisteminin, denetim prosedürünün ve çevre beyanının akredite bir belgelendirme kuruluşu veya kurum dışı ÇYS doğrulayıcısı tarafından incelenip doğrulanması durumunda bu işlemler eğer uygun şekilde gerçekleştirilmişlerse sistemin güvenilirliği artabilir.

(h) Tesisin kullanım ömrünün sonunda devreden çıkarılmasına ilişkin olan tasarım hususları:

- önceden yapılacak olan değerlendirmenin devreden çıkarma sürecini daha kolay, daha temiz ve daha ucuz hale getirecek olması nedeniyle, yeni bir tesisin tasarlanması aşamasında ünitenin nihai olarak devreden çıkarılmasından kaynaklanan çevresel etkinin dikkate alınması
- devreden çıkarma işlemi, toprağın (ve yeraltı suyunun) kontaminasyonu bakımından çevresel riskler oluşturur ve büyük miktarlarda katı atık açığa çıkarır. Önleyici teknikler proses özgü değildir, ancak göz önünde bulundurulması gereken genel hususlar arasında aşağıdakiler yer alabilmektedir:
 - i. yeraltı yapılarından kaçınılması
 - ii. demontajı kolaylaştıran niteliklerin dahil edilmesi
 - iii. zararlı maddelerden kolayca arındırılan yüzey perdahlarının seçilmesi
 - iv. tutulan kimyasalları en aza indiren ve boşaltmayı veya yıkamayı kolaylaştıran bir ekipman konfigürasyonunun kullanılması
 - v. aşamalı kapatmayı mümkün kılan esnek ve bağımsız birimlerin tasarlanması
 - vi. mümkün olan durumlarda biyolojik olarak bozunabilen ve geri dönüştürülebilen malzemelerin kullanılması.

(i) Temizleyici teknolojilerin geliştirilmesi:

- mümkün olan en erken projelendirme aşamasında dahil edilen tekniklerin hem daha etkili hem de daha ucuz olması nedeniyle, çevre koruma, işletmeci tarafından yürütülen herhangi bir proses tasarımı faaliyetinin içsel bir niteliği olmalıdır. Örnek olarak Ar-Ge faaliyetleri veya çalışmaları yoluyla daha temiz teknolojilerin geliştirilmesine önemin verilmesi mümkün olabilecektir. Kurum içi faaliyetlere alternatif olarak, ilgili alanda aktif olan diğer işletmeciler veya araştırma enstitüleri tarafından - ve ilgili durumda - yürütülen komisyon çalışmalarından haberdar olunmasına yönelik düzenlemeler yapılabilir.

(j) Karşılaştırmalı değerlendirme:

- enerji verimliliği ve enerji tasarrufu faaliyetleri, girdi malzemelerinin seçimi, havaya yayılan emisyonlar ve suya yapılan deşarjlar (örneğin Avrupa Kirletici Emisyon Kaydı, EPER kullanılarak), su tüketimi ve atık oluşumu da dahil olmak üzere sektörel, ulusal veya bölgesel ölçütler ile sistematik ve düzenli karşılaştırmaların yapılması.

Standart ve standart olmayan ÇYS'ler

Bir ÇYS standart ve standart olmayan («ihtiyaca göre özelleştirilmiş») sistem biçimini alabilir. EN ISO 14001: 2004 gibi uluslararası kabul görmüş standart bir sistemin uygulanması ve bu tür bir sisteme bağlı kalınması, özellikle uygun şekilde gerçekleştirilen bir kurum dışı doğrulamaya tabi tutulduğunda, ÇYS'ye daha yüksek güvenilirlik sağlayabilmektedir. EMAS, çevre beyanı ve yürürlükteki çevre mevzuatına uyumu sağlama mekanizması aracılığıyla sağladığı kamuoyu etkileşimi sayesinde fazladan güvenilirlik sağlar. Bununla birlikte, standart olmayan sistemler, düzgün bir şekilde tasarlanmaları ve uygulanmaları kaydıyla, ilkesel olarak eşit derecede etkili olabilmektedirler.

Elde edilen çevresel yararlar

ÇYS'nin uygulanması ve ÇYS'ye bağlı kalınması işletmecinin dikkatini tesisin çevre performansına odaklar. Özellikle de net işletme prosedürlerinin hem normal hem de anormal durumlar ve ilişkili sorumluluk düzeni bakımından sürdürülmesi ve bunlara riayet edilmesi tesisin izin şartlarının ve diğer çevresel amaç ve hedeflerinin her zaman karşılanmasını sağlar.

Çevre yönetim sistemleri tipik olarak tesisin çevresel performansının sürekli iyileştirmesini temin eder. Başlangıç noktası ne denli zayıf olursa o kadar fazla kısa vadeli iyileştirme beklenebilir. Eğer tesisin çevresel performansı genel anlamıyla zaten iyi durumda ise, sistem işletmesinin üst düzey performansı korumasına yardım eder.

Çapraz-medya etkileri

Çevre yönetim teknikler genel çevresel etkiyi ele alacak şekilde tasarlanırlar ve bu durum EKÖK Yönergesinin entegre yaklaşımı ile tutarlıdır.

Operasyonel veriler

Spesifik bilgi rapor edilmez.

Uygulanabilirlik

Yukarıda açıklanan bileşenler tipik olarak tüm EKÖK tesislerine uygulanabilirler. ÇYS'nin kapsam (ör. ayrıntı düzeyi) ve niteliği (standartlaştırılmış olan veya olmayan) tesisin nitelik, ölçek ve karmaşıklığı ile ve ortaya koyabileceği çevresel etkilerin aralığı ile genel olarak ilişkili olacaktır.

Ekonomi

İyi bir ÇYS'nin uygulamaya alınması ve sürdürülmesinin maliyet ve yararlarının kesin olarak tespit edilmesi güçtür. Bir dizi çalışma aşağıda anlatılmaktadır. Bununla birlikte, bunlar yalnızca örnek niteliğindedir ve sonuçları tamamen tutarlı değildir. Bunlar AB genelindeki tüm sektörleri temsil etmezler ve dolayısıyla ihtiyatlı olarak ele alınmalıdır.

1999 yılında İsveç'te gerçekleştirilen bir araştırma kapsamında İsveç'teki 360 adet ISO sertifikalı ve EMAS kaydına sahip şirketin tamamı incelenmiştir. %50'lik bir cevaplama oranına dayalı olarak, diğer hususların yanı sıra aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

- ÇYS'nin uygulama alınması ve yürütülmesi ile ilişkili masraflar yüksek olmakla birlikte, bu masraflar çok küçük şirketler dışında makul olmayan bir düzeyde değildir. Masrafların gelecekte azalmaları beklenmektedir
- ÇYS'nin diğer yönetim sistemleriyle daha yüksek düzeydeki koordinasyon ve entegrasyonu, maliyetleri düşürmenin olası bir yolu olarak görülmektedir
- tüm çevresel amaç ve hedeflerin yansı, maliyet tasarrufu ve/veya gelir artışı sayesinde bir yıl içinde amorti edilmektedir
- maliyetlerden en büyük maliyet tasarruf enerji, atık arıtma ve hammadde giderlerinde gerçekleşen düşüşten sağlanmıştır
- şirketlerin büyük bölümü ÇYS sayesinde piyasadaki konumlarının güçlendirildiğini düşünmektedir. Şirketlerin üçte biri ÇYS sayesinde gelir artışı sağladıklarını bildirmiştir.

Bazı Üye Devletlerde, tesisin sertifikasının olması halinde alınan gözetim ücretleri azaltılmıştır.

Yapılan bir dizi çalışmada, şirket büyüklüğü ile bir ÇYS'nin uygulanma maliyeti arasında ters ilişki olduğu gösterilmektedir. Benzer ters ilişki, yatırım yapılan sermayenin itfa dönemi bakımından da mevcuttur. Her iki unsur da, daha büyük şirketlere kıyasla KOBİ'lerdeki ÇYS uygulaması bakımından daha az olumlu bir maliyet-fayda ilişkisi olduğunu anlamına gelmektedir.

İsviçre'de yapılan bir araştırmaya göre, ISO 14001'in oluşturulması ve uygulanması ile ilgili ortalama maliyet aşağıdaki gibi değişebilmektedir:

- çalışan sayısı 1 ila 49 arasındaki bir şirket için: ÇYS'nin oluşturulması için yılda 64000 CHF (44000 EUR) ve işletilmesi için 16000 CHF (11000 EUR)
- 250'den fazla çalışanı olan bir sanayi tesisi bakımından: ÇYS'nin oluşturulması için yılda 367000 CHF (252000 EUR) ve işletilmesi için 155000 CHF (106000 EUR)

Bölüm 4

Bu ortalama rakamlar, belirli bir sanayi tesisi bakımından gerçek maliyeti temsil etmez, çünkü bu maliyet aynı zamanda önemli kalemlerin sayısına (kirleticiler, enerji tüketimi, ...) ve araştırılacak olan sorunların karmaşıklığına da bağlıdır.

Yakın zamanda Almanya’da yapılan bir araştırma (Schaltegger, Stefan ve Wagner, Marcus, Umweltmanagement in deutschen Unternehmen - der aktuelle Stand der Praxis, ŞuMET 2002, s. 106) farklı işkolları bağlamında EMAS ile ilgili olarak aşağıdaki maliyetleri ortaya koymaktadır. Bu rakamların yukarıda alıntılanan İsviçre’deki araştırmada verilenlerden çok daha düşük oldukları not edilebilir. Bu durum ise ÇYS maliyetlerinin saptanmasındaki güçlüğü teyit etmektedir.

Bina maliyetleri (EUR):

minimum - 18750
maksimum - 75000
ortalama - 50000

Validasyon maliyetleri (EUR):

minimum - 5000
maksimum - 12500
ortalama - 6000

Alman Girişimciler Enstitüsü tarafından yapılan bir araştırmada (Unternehmerinstitut/Arbeitsgemeinschaft Selbständiger Unternehmer UNI/ASU, 1997, Umweltmanagementbefragung – Öko-Audit in der mittelständischen Praxis – Evaluierung und Ansätze für eine Effizienzsteigerung von Umweltmanagementsystemen in der Praxis, Bonn.) EMAS ile ilgili olarak elde edilen tasarrufların yıllık ortalaması ve ortalama geri ödeme süresi hakkında bilgi verilmektedir. Örneğin, 80000 EUR tutarındaki uygulama maliyetleri için, yaklaşık bir buçuk yıllık bir geri ödeme süresine karşılık gelecek şekilde yıllık ortalama 50000 EUR tasarruf tutarı belirlenmiştir.

Sistemin doğrulanmasıyla ilgili işletme dışı giderler, Uluslararası Akreditasyon Forumu (<http://www.iaf.nu>) tarafından yayınlanan kılavuz esas alınarak tahmin edilebilir.

Uygulamanın itici güçleri

Çevre yönetim sistemleri aşağıda örnekleri verilen avantajları sağlayabilmektedir:

- şirketin çevresel yönlerine ilişkin olarak iyileştirilmiş içgörü
- gelişmiş karar alma dayanağı
- personelin motivasyonunda artış
- operasyonel maliyetin azaltılması ve ürün kalitesinin iyileştirilmesi ile ilgili ek fırsatlar
- çevresel performansta iyileşme
- şirket imajının pekişmesi
- sorumluluk, sigorta ve uygunsuzluk giderlerinde azalma
- çalışanlar, müşteriler ve yatırımcılar için daha cazip hale gelme
- düzenleyici makamların güveninde denetim yoğunluğunun azalmasına yol açabilecek şekilde artış
- çevre toplulukları ile olan ilişkilerde iyileşme

Örnek fabrikalar

Yukarıda (a) ile (e) fıkralarında açıklanan özellikler, EN ISO 14001: 2004 ve Avrupa Topluluğu Çevre Yönetimi ve Denetleme Planının (EMAS) unsurları iken, (f) ve (g) kapsamındaki özellikleri EMAS'a özgüdür. Bu iki standartlaştırılmış sistem bir dizi EKÖK tesisinde uygulanmaktadır. Örnek vermek gerekirse, AB kimya ve kimyasal ürünler sanayiinde (NACE kodu 24) yer alan 357 kuruluş Temmuz 2002 itibarıyla EMAS akyında sahiptir ve bunların büyük bölümü EKÖK tesislerinde faaliyet göstermektedir.

Birleşik Krallık'ta ise, İngiltere ve Galler Çevre Ajansı 2001 yılında IPC (EKÖK öncülü) düzenlemesine tabi tesisler arasında bir anket yapmıştır. Katılımcıların %32'sinin ISO 14001 belgesine sahip oldukları (tüm IPC tesislerinin %21'ine karşılık gelmektedir) ve %7'sinin ise EMAS kaydına sahip oldukları belirlenmiştir. Birleşik Krallık'taki tüm çimento fabrikaları (yaklaşık 20 adet) ISO 14001 sertifikasına sahiptir ve bükü bölümünün EMAS kaydı vardır. IPC lisanslarının kapsamında ÇYS'nin oluşturulmasının (standart yapıda olması gerekmeyen) gerekli kılındığı İrlanda'da ise, yaklaşık 500 lisanslı tesisten tahmini olarak 100 adedi ISO 14001'e uygun bir ÇYS'ni kurmuştur ve diğer 400 tesis ise standartlaştırılmamış bir ÇYS'ni tercih etmiştir.

Referans literatür

Avrupa parlamentosu ve konseyinin kuruluşların Topluluğa ait çevre yönetimi ve denetleme planına (EMAS) gönüllü olarak katılmalarına olanak tanıyan (EC) No 761/2001 sayılı Tüzüğü, RG L 114, 24/4/2001, http://europa.eu.int/comm/environment/emas/index_en.htm)

(EN ISO 14001: 2004, <http://www.iso.ch/iso/en/iso9000-14000/iso14000/iso14000index.html>;
<http://www.tc207.org>)

5 GENEL MEVCUT EN İYİ TEKNİKLER

Bu bölümün ve içeriğinin anlaşılabilmesi için okuyucunun dikkatini bu belgenin önsözüne ve özellikle de önsözün ‘Bu belge nasıl anlaşılmalı ve kullanılmalıdır’ başlıklı beşinci kısmına çekmekteyiz. Bu bölümde sunulan teknikler ve bu tekniklerle ilişkili tüketim ve/veya emisyon düzeyleri veya düzey aralıkları, aşağıdaki adımları içeren yinelemeli bir süreç üzerinden değerlendirilmiştir:

- sektörle ilgili temel çevre sorunlarının belirlenmesi
- bu temel sorunların ele alınması ile en fazla uygunluğa sahip bulunan tekniklerin incelenmesi
- Avrupa Birliği’nde ve dünya genelinde mevcut olan veriler temelinde en iyi çevresel performans düzeylerinin belirlenmesi
- bu performans düzeylerine ulaşılmış olan koşulların incelenmesi; maliyetler, çapraz medya etkileri ve tekniklerin uygulanması ile ilgili bulunan ana itici güçler gibi
- tamamı da Yönergeye ait Ek IV’ün 2(11) Maddesine uygun olacak şekilde, genel anlamda bu sektörü ilgilendiren Mevcut En İyi Tekniklerin (MET) ve ilgili tüketim ve/veya emisyon düzeylerinin seçimi.

Avrupa EKÖK Bürosu ve ilgili Teknik Çalışma Grubunun (TÇG) uzman görüşü, bu adımların her birisi ve bilgilerin burada sunulma biçimi bakımından kilit rol oynamıştır.

Bu değerlendirmeye dayalı olarak, teknikler ve mümkün olması halinde MET kullanımıyla ilgili tüketim ve emisyon düzeyleri, bir bütün olarak sektöre uygun olduğu düşünülen ve çoğu durumda sektördeki bazı tesislerin mevcut performansını yansıtan bu bölümde sunulmaktadır. ‘Mevcut En İyi Tekniklerle ilişkili’ tüketim veya emisyon düzeylerinin sunulduğu durumlarda, bu hususun, söz konusu düzeylerin açıklanan tekniklerin bu sektördeki uygulamasının bir sonucu olarak beklenebilecek çevresel performansı temsil ettiği anlamına geliyor olarak (MET tanımının içsel olarak sahip olduğu maliyet ve avantaj dengesi akılda tutularak) anlaşılmalıdır. Bununla birlikte, bunlar tüketim veya emisyon sınır değerleri değildir ve bu şekilde anlaşılmalıdır. Bazı durumlarda daha iyi tüketim veya emisyon düzeylerinin elde edilmesi teknik olarak mümkün olabilmektedir, ancak ilgili maliyetlere veya çapraz medya hususlarına bağlı olarak, bunlar bütün haliyle sektöre yönelik MET olarak uygun görülmemektedir. Bununla birlikte, bu düzeylerin, özel itici güçlerin söz konusu olduğu daha spesifik durumlarda gerekçelendirilecek olmaları gerektiği unutulmamalıdır.

MET kullanımıyla ilişkili tüketim ve emisyon düzeyleri, belirtilen referans koşullar (örneğin ortalama periyotlar) ile birlikte ele alınmalıdır.

Yukarıda açıklanan ‘MET ile ilişkili seviyeler’ kavramı, bu belgenin başka yerlerinde kullanılan ‘elde edilebilir düzey’ teriminden ayırt edilmelidir. Bir düzeyin belirli bir teknik veya teknikler kombinasyonu kullanılarak ‘elde edilebilir olarak’ açıklandığı durumda, bu husus o düzeyin iyi bir şekilde bakımı yapılan ve işletilen ve bu tekniklerin kullanıldığı bir tesiste veya proste önemli bir sürede elde edilmesi beklenebilen düzeyi ifade ediyor olarak anlaşılmalıdır.

Mevcut olması durumunda, maliyetlerle ilgili veriler, önceki bölümde sunulan tekniklerin açıklamasıyla birlikte verilmiştir. Bunlar, ilgili maliyetlerin büyüklüğü hakkında yaklaşık bir göstergeyi sunarlar. Bununla birlikte, bir tekniği uygulamanın gerçek maliyeti, aralarında örnek olarak vergilerin, ücretlerin ve ilgili tesisin teknik özelliklerinin de yer aldığı spesifik duruma büyük ölçüde bağlı olacaktır. Bahsedilen tesise özgü etkenlerin bu belgede tam olarak incelenmeleri mümkün değildir. Maliyetlere ilişkin verilerin yokluğunda, tekniklerin ekonomik uygulanabilirliği hakkındaki sonuçlar mevcut tesislere yönelik gözlemlerden elde edilir.

Bu bölümdeki genel MET'in, mevcut bir tesisin mevcut performansını değerlendirmek veya yeni bir tesis için ileri sürülen bir önermeyi değerlendirmek için referans noktası olması amaçlanmıştır. Bu şekilde bunlar, tesise uygun 'MET temelli' koşulların belirlenmesine veya Madde 9(8) kapsamında yer alan genel bağlayıcı kuralların oluşturulmasına yardımcı olacaklardır. Yeni tesislerin burada sunulan genel MET düzeylerinde veya daha üzerinde performans gösterecek şekilde tasarlanabileceği öngörülmektedir. Ayrıca, her durumda tekniklerin teknik ve ekonomik açıdan uygulanabilirliğine tabi olarak, mevcut tesislerin genel MET düzeylerine doğru ilerleyebilecek veya bundan daha iyisini gerçekleştirebilecek oldukları da düşünülmektedir.

MET referans belgeleri yasal olarak bağlayıcı standartlar belirlemiyor olmakla birlikte, sektör, Üye Devletler ve kamuoyuna kılavuzluk edilmesi amacıyla, belirtilen teknikleri kullanırken elde edilebilir tüketim ve emisyon düzeyleri hakkında bilgi verme amacını taşır. Herhangi bir spesifik duruma yönelik olarak uygun sınır değerlerin, EKÖK Yönergesinin amaçları ve lokal hususlar dikkate alınarak belirlenmesi gerekecektir.

Bu belgenin kullanıcılarına/okuyucularına yardımcı olacak öneriler

Aşağıdaki hususların bu belgeyi okuyan kişiler için yeterince önemli oldukları düşünülmektedir:

- Bölüm 5'in Bölüm 4 ile birlikte okunması önemle tavsiye edilmektedir. Okuyuculara bu konuda yardımcı olunması amacıyla Bölüm 5'te Bölüm 4'e yapılan atıflar yer almaktadır
- bu belgede atıf yapılan MET'e ek olarak, bir SIC tesisine yönelik olan MET aynı zamanda diğer EKÖK belgelerine ait öğeleri de içermektedir. Bu doğrultuda, aşağıdaki MET Referans Belgelerine özellikle dikkat çekilmektedir:
 - Depolama Emisyonları (ESB MET-REF [8, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003])
 - Endüstriyel Soğutma Sistemleri (CV MET-REF [31, Avrupa EKÖK Bürosu, 2000])
 - Kimya Sektöründeki Atık Su ve Atık Gaz Arıtma/Yönetim Sistemleri (CWW MET-REF, [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003])
 - Atık Yakma (WI MET-REF, [34, Avrupa EKÖK Bürosu, 2004])
 - Atık Arıtma (WT MET-REF, [35, Avrupa EKÖK Bürosu, 2004])
 - Genel İzleme İlkeleri (MON MET-REF, [36, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003]).

CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003] ile ilgili olarak aşağıdaki hususların not edilmesi önerilir:

- bu SIC belgesi, SIC üretimine yönelik CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003] kapsamında belirtilen çevresel olarak yararlı tekniklerden bazılarının uygulanması hususunun daha ayrıntılı olarak ele alınmasına imkan tanımaktadır
- bu belgenin okuyucusunun CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003]'e başvurma gereksiniminin azaltılması amacıyla, CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003] kapsamında daha ayrıntılı olarak açıklanan teknikler bu belgeye ait Bölüm 4'te kısaca sunulmaktadır. Bu durum ayrıca ilgili her bir teknik için SIC sektöründen elde edilen ve SIC sektörüne özgü olan operasyonel verilerin dahil edilmesi avantajını da sunmaktadır.

SIC sektörüne ilişkin MET çıkarımları bu belgede iki düzeyde belirtilmektedir. Bölüm 5'te sektörün tümü için geçerli olan genel MET sonuçları sunulmaktadır. MET'in belirli durumlarda veya koşullarda uygulanmadığı istisnaların mevcut olması halinde, bu sunun MET sonucunda belirtilmektedir. Kısım 6.X.5 (yani Kısım 6.1.5, Kısım 6.2.5, Kısım 6.3.5, Kısım 6.4.5, Kısım 6.5.5) kapsam dahilindeki SIC maddesi gruplarına yönelik olan daha spesifik MET sonuçlarını içermektedir.

Ham ve yardımcı malzeme tedariki, depolaması, elleçlemesi ve hazırlığı

MET'in amacı:

- 5.1 güvenlik veya tehlike hususları bakımından yasaklanmadığı müddetçe, örnek olarak kullanılmış 'sert' ve 'yumuşak' ambalaj malzemelerinin (bkz. Kısım 4.2.1 ve 4.2.2) geri dönüştürülmesi suretiyle bertaraf edilen ambalaj malzemesi miktarının azaltmaktır.

Sentez/tepkime/kalsinasyon

MET'in amacı:

- 5.2 emisyonları ve üretilen artıkların miktarını aşağıdaki önlemlerden bir veya daha fazlasını uygulayarak azaltmaktır:
- a. yüksek saflıktaki hammadde kullanımı (bkz. Kısım 4.3.1)
 - b. reaktör veriminin artırılması (bkz. Kısım 4.3.2)
 - c. katalizör sistemlerinin iyileştirilmesi (bkz. Kısım 4.3).

Kesikli prosesler bakımından MET'in amacı:

- 5.3 tepken ve ayıraçların ilave edilmesini sıraya koyarak verimi optimize etmek, emisyonları düşürmek ve atığı azaltmaktır (bkz. Kısım 4.3.4).

Kesikli prosesler bakımından MET'in amacı:

- 5.4 ham ve yardımcı malzemelerin ilave edilme sırasını optimize ederek koyarak temizlik işlemlerini en aza düşürmektir (bkz. Kısım 4.3.4).

Ürün elleçleme ve depolaması

MET'in amacı:

- 5.5 örneğin iadesi mümkün ürün taşıma kaplarının/varillerinin kullanılması yoluyla, üretilen artıkların miktarını azaltmaktır (bkz. Kısım 4.2.1).

Atık gaz emisyonlarını azaltma

MET'in amacı:

- 5.6 aşağıdaki tekniklerden bir veya daha fazlasını kullanarak çıkış gazlarındaki toplam toz emisyonlarının minimize edilmesi ve 1 – 10 mg/Nm³ aralığındaki emisyon düzeylerinin elde edilmesidir:
- a. siklon (bkz. Kısım 4.4.2.1.2)
 - b. kumaş veya seramik filtre (bkz. Kısım 4.4.2.1.5)
 - c. yaş toz yıkama kulesi (bkz. Kısım 4.4.2.1.3)
 - d. ESP (bkz. Kısım 4.4.2.1.4)
- Diğer hafifletici tekniklerle birlikte kumaş filtrelerin kullanılması sayesinde, aralığın düşük ucunda yer alan değer elde edilebilir. Bununla birlikte, taşıyıcı gazın ve parçacığın özelliklerine bağlı olarak aralık daha yüksek olabilmektedir (bkz. Kısım 4.4.2.1). Diğer kirleticilerin azaltılmasının gerektiği (ör. SO_x) veya çıkış gazlarının nemli koşulları ortaya koyduğu (ör. sıvı asit varlığı) durumlarda olduğu gibi, kumaş filtre kullanımı her zaman mümkün olmamaktadır.

Geri kazanılan/giderilen Partikül Maddeler, mümkün olan hallerde üretime geri döndürülmektedir. Yapılabilir ise, yıkama ortamı da geri dönüştürülmektedir.

MET'in amacı:

- 5.7 alkali çözelti ile yıkama yapılması yoluyla HCN emisyonlarını azaltmak ve <1 mg/m³ emisyon düzeylerini elde etmektir. Yapılabilir ise, yıkama ortamı da geri dönüştürülmektedir (bkz. Kısım 4.4.2.2.5).

MET'in amacı:

5.8 asidik çözelti ile yıkama yapılması yoluyla NH_3 emisyonlarını azaltmak ve $<1,2 \text{ mg/m}^3$ emisyon düzeylerini elde etmektir. Yapılabilir ise, yıkama ortamı da geri dönüştürülmektedir (bkz. Kısım 4.4.2.2.5).

MET'in amacı:

5.9 HCl emisyonlarını örnek olarak alkali koşullarda yaş gaz yıkaması ile azaltmaktır (bkz. Kısım 4.4.2.2.4). Eğer arıtılması gereken ana kirletici HCl ise ve alkali yıkama kullanılıyorsa, MET 3 – 10 mg/Nm^3 HCl düzeyini elde etmelidir.

Atık su yönetimi ve su emisyonlarının azaltılması

SIC sektöründeki atık su arıtma sürecinde en az üç farklı strateji izlenmektedir:

- SIC tesisinin yer aldığı mahal dahilinde ön arıtma ve SIC tesisinin bulunduğu daha büyük bir sahanın tesislerinde yer alan merkezi AAT'nde nihai arıtma süreci/süreçleri
- SIC tesisinin yer aldığı mahalde bulunan AAT'nde ön arıtma ve/veya nihai arıtma süreci/süreçleri
- SIC tesisinin yer aldığı mahal dahilinde ön arıtma ve belediye AAT'nde nihai arıtma süreci/süreçleri.

Bu belgede bu stratejilere atıf yapılmamaktadır. Suyu yapılan dolaylı salımlara ilişkin olarak Madde 2(6)'ya uyulması kaydıyla, atık suyun gerçek durumuna yeterli biçimde uygulanmaları bu üç aşamanın tamamı da MET olarak görülür.

Bu yaklaşımda, Şekil 4.1'de gösterildiği gibi kimyasal sahasına uygun atık su arıtımı ile ilgili MET çıkarımlarının elde edilmesine yönelik bir karar yolu izlenir.

Atık sudaki ağır metallerin azaltılmasına ilişkin olarak genel MET çıkarımı elde edilmemiştir. Bununla birlikte, bu belgede ele alınan beş adet örnek SIC maddesi grubunun üç adedine özgü olan atık sudaki ağır metallerin azaltılmasına ilişkin MET çıkarımları yapılmıştır: inorganik ihtisas pigmentleri (bkz. Kısım 6.1.5, MET 6.1.11 ve MET 6.1.12), silikonlar (bkz. Kısım 6.3.5, MET 6.3.14) ve inorganik patlayıcılar (bkz. Kısım 6.4.5, MET 6.4.7) için. Bu belgede örneklendirme amacıyla yer verilen grupların kapsamında yer almayan maddelerin üretimindeki ağır metallerin azaltılmasına ilişkin bilgi edinmek için CWW MET-REF'e [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003] başvurulması önerilir.

Genel bir önlem olarak, MET'in amacı:

5.10 kontamine atık su akışları kendi kirletici yüklerine göre yönlendirmektir. İlgili inorganik bileşiklerin yer almadığı inorganik atık su, inorganik atık sudan ayrıştırılır ve özel arıtma tesislerine kanallıze edilir (bkz. Kısım 4.4.1 ve Şekil 4.1).

Yağmur suyu bakımından MET'in amacı:

- 5.11** aşağıdaki önlemlerin tümünü uygulayarak, alıcı akarsu yataklarındaki kirliliği en aza indirmektir
- a. özellikle kaçak ve difüz emisyonları azaltmaya yönelik önlemleri uygulayarak, tesiste gerçekleştirilen faaliyetlerden kaynaklanan yağmur suyu kontaminasyonunu en aza indirmek (bkz. MET 5.12 ve MET 5.13 ve MET 5.17)
 - b. tesisteki faaliyetlerden dolayı kontamine olması beklenen yağmur suyunu kanallıze etmek ve depolamak (bkz. Kısım 4.7.4) ve gerektiğinde arıtmak. Diğer yağmur suları doğrudan deşarj edilebilirler (bkz. Kısım 4.7.4)
 - c. söz konusu olan bu diğer yağmur sularının deşarjını Kısım 4.7.4'te açıklandığı gibi izlemek Kontamine olduğu belirlenen yağmur suyu yukarıdaki b. bendinde açıklandığı gibi arıtılır (bkz. Kısım 4.7.4).

Bazı durumlarda, tatlı su tüketiminin azaltılması amacıyla proses suyu olarak yağmur suyunun kullanılması çevresel bakımdan faydalı sağlayabilir.

Altyapı

Difüz emisyonlar ile ilgili olarak MET'in amacı:

- 5.12** Aşağıdaki tekniklerden bir veya daha fazlasının uygulanması suretiyle, tozun ortaya çıkabildiği yerlerde (özellikle de malzemelerin/ürünlerin depolamasından ve elleçlemesi) difüz toz emisyonlarını en aza düşürmektir:
- malzemelerin kapalı sistemlerde saklanması (ör. silolar, bkz. Kısım 6.3.4.1)
 - yağmur ve rüzgara karşı korunaklı kapalı alanların kullanılması (bkz. Kısım 6.3.4.1)
 - konveyörler gibi üretim ekipmanlarının tamamen veya kısmen kapatılması (bkz. Kısım 2.2)
 - difüz toz emisyonlarının yakalanması (ör. depoya alım sırasında) ve azaltılması (ör. kumaş filtre kullanılarak, bkz. Kısım 6.3.4.1) amacıyla ekipmanların üstleri kapalı ve kanal tertibatlı olarak tasarlanması
 - düzenli olarak dertoplama işleminin yapılması, ör. vakumlama yoluyla (bkz. Kısım 4.7.6).
- 5.13** Aşağıdaki tekniklerden bir veya daha fazlasını uygulayarak (kontrol edilmesi gerekebilecek maddelere göre) kaçak gaz ve sıvı emisyonlarını minimize etmektir:
- düzenli kaçak tespit ve onarımı programlarından yararlanılması (bkz. Kısım 4.7.1 ve 2.6.6)
 - ekipmanların atmosfer basıncının biraz altında çalıştırılması (bkz. Kısım 6.3.4.16)
 - flaşların yerine kaynaklı bağlantıların kullanılması (bkz. Kısım 2.6)
 - contasız pompaların ve körüklü vanaların kullanılması (bkz. Kısım 2.6)
 - yüksek performanslı mühürleme sistemlerinin kullanılması (ör. yüksek entegrasyonlu salmastrası olan verimli conta flanş, ve pompalar, bkz. Kısım 2.6)
 - düzenli olarak dertoplama işleminin (bkz. Kısım 4.7.6).

Yeni tesisler bakımından MET'in amacı:

- 5.14** tesis işletiminde bilgisayarlı kontrol sisteminden yararlanmaktır (bkz. Kısım 4.5.2). Bununla birlikte, bu husus güvenlik sorunlarının otomatik işlemlere olanak tanımadığı durumlarda (ör. SIC patlayıcılarının üretiminde) için geçerli değildir.

Boru hatlarında, makinelerde ve kaplarda katı tehlikeli bileşiklerin birikebildiği tesisler bakımından MET'in amacı:

- 5.15** kapalı bir temizlik ve durulama sistemine sahip olmaktır (bkz. Kısım 4.5.1).

Enerji

MET'in amacı:

- 5.16** güvenlik sorunlarının engel teşkil etmemesi koşuluyla ve yakalama metodolojisi kullanımı örneğinde olduğu gibi, fabrika projesinin, inşasının ve işletiminin optimizasyonu sayesinde enerji tüketimini azaltmaktır.

Sınır ötesi teknikler

MET'in amacı:

- 5.17** toprağın ve yeraltı suyunun kontaminasyonu riskini ortaya koyan maddelerin (çoğunlukla sıvılar) elleçlendiği durumlarda, tesislerin malzeme kaçıışı en aza düşürülecek şekilde projelendirilmesi, inşası, işletimi ve bakımı yoluyla toprak ve yeraltı suyu kirlenmesini en aza düşürmektir (bkz. Kısım 4.7.1). Bu kapsamda aşağıdakilerin tamamı yer alır:
- tesislerin olası mekanik, ısı veya kimyasal strese karşı yalıtılması, kararlı hale getirilmesi ve yeterli dayanımda olmalarının sağlanması. Bu husus, siyanürler ve fosfor bileşikler gibi oldukça zehirli maddeler bakımından özellikle önemlidir
 - arıtma veya bertarafa olanak sağlanması amacıyla sızıntıların ve taşan maddelerin güvenli tutulması için yeterli tutma hacimlerinin sağlanması

- c. yangın söndürme suyunun ve kontamine yüzey suyunun güvenle tutulması için yeterli tutma haciminin sağlanması
- d. yükleme ve boşaltma işlemlerinin yalnızca sızıntı akışına karşı korumalı olan belirlenmiş alanlarda gerçekleştirilmesi
- e. bertaraf edilmeyi bekleyen tüm malzemelerin sızıntı akışına karşı korumalı olan belirlenmiş alanlarda toplanması ve depolanması
- f. saçılmalara meydan verebilecek olan tüm pompa çukurlarının veya diğer arıtma tesisi bölmelerinin yüksek sıvı düzeylerinin tetiklediği alarmlarla donatılması veya pompa çukurlarının personel tarafından düzenli olarak incelenmesi
- g. flanşlar ve valfler de dahil olmak üzere tankların ve boru hatlarının test edilmesi ve denetlenmesine için programların oluşturulması
- h. muhafaza bariyerleri ve uygun emici malzeme gibi taşma kontrolü ekipmanlarının temini
- i. toprak setlerin bütünlüğünün test edilmesi ve kanıtlanması
- j. tanklara taşma önleyici sistem takılması
- k. malzemelerin/ürünlerin yağışa karşı kapalı alanlarda muhafaza edilmesi

MET'in amacı:

- 5.18** personele üst düzey ve sürekli eğitimi vermektir (bkz. Kısım 4.7.2). Bu kapsamda aşağıdakilerin tamamı yer alır:
- a. kimya mühendisliği ve operasyonları bakımından personele iyi temel eğitimin verilmesi
 - b. tesis personeline işleri hakkında sürekli eğitim verilmesi
 - c. personelin performansının sürekli olarak değerlendirilmesi ve kaydedilmesi
 - d. personele düzenli olarak acil durumlara müdahale, iş sağlığı ve güvenliği ve ürün ve nakliye emniyeti yönetmelikleri hakkında düzenli olarak eğitim verilmesi.

MET'in amacı:

- 5.19** varsa Sektör Kodu ilkelerini uygulamaktır (bkz. Kısım 4.7.3). Bu kapsamda aşağıdakilerin tamamı yer alır:
- a. SIC maddelerinin üretiminde güvenlik, çevre ve kalite yönleri bakımından oldukça yüksek standartların uygulanması
 - b. denetim, sertifikalandırma ve tesis personelinin eğitimi gibi faaliyetlerin yürütülmesi (5.18 ve 5.22 sayılı MET ile ilgili olarak).

MET'in amacı:

- 5.20** normal işletim için yapılandırılmış güvenlik değerlendirmesinin yerine getirilmesi ve kimyasal prosesteki sapmalara ve fabrika işletimindeki sapmalara bağlı olarak oluşan etkilerin hesaba katılmasıdır (bkz. Kısım 4.7.5).

Bir prosesin yeterli biçimde kontrol edilebilmesini sağlamak üzere MET'in amacı:

- 5.21** aşağıdaki tekniklerden birisinin veya kombinasyonunun uygulanmasıdır (öncelik sırası ile verilmemiştir, bkz. Kısım 4.7.5)):
- a. organizasyonel önlemler
 - b. kontrol mühendisliği tekniklerini kapsayan tasarımlar
 - c. tepkime durdurucular (ör. nötralizasyon, söndürme)
 - d. acil durum soğutması
 - e. basınca dayanıklı konstrüksiyon
 - f. basınç tahliyesi.

MET olarak bir dizi çevre yönetimi tekniği tespit edilmiştir. ÇYS'nin kapsam (ör. ayrıştırma düzeyi) ve niteliği tesisin nitelik, ölçek ve karmaşıklığı ile ve ortaya koyabileceği çevresel etkilerin aralığı ile genel olarak ilişkili olacaktır. MET'in amacı:

- 5.22** ayrı ayrı koşullar bakımından ilgisine göre aşağıdaki nitelikleri içeren bir Çevre Yönetim Sistemini (ÇYS) uygulamaya almak ve buna bağlı kalmaktır (bkz. Kısım 4.7.6):

- a. tesis için üst yönetim tarafından bir çevre politikasının tanımlanması (üst yönetimin taahhüdü, ÇYS'nin diğer özelliklerinin başarılı bir şekilde uygulanmasının ön koşulu olarak kabul edilir)
- b. gereken prosedürlerin planlanması ve belirlenmesi
- c. prosedürlerin, aşağıdakilere özellikle dikkat edilerek yürütülmesi
 - yapı ve sorumluluk
 - eğitim, farkındalık ve yeterlik
 - iletişim
 - çalışan katılımı
 - düşününüz
 - etkili proses kontrolü
 - bakım programları
 - acil durumlara hazırlık ve müdahale
 - çevre mevzuatına olan uygunluğun korunması
- d. aşağıdaki hususlara özellikle dikkat edilerek performansın kontrol edilmesi ve düzeltici önlem alınması:
 - izleme ve ölçme (ayrıca Genel İzleme İlkeleri hakkındaki Referans Belgeye de bkz.)
 - düzeltici ve önleyici tedbir
 - kayınlara tutulması
 - çevre yönetim sisteminin planlanan düzenlemelere uygun olup olmadığını ve uygun şekilde uygulanıp uygulanmadığını belirlemek amacıyla bağımsız (uygulanabilir olduğunda) iç denetimin yapılması
- e. üst yönetimin gözden geçirmesi.

Yukarıdaki adımları tamamlayabilecek olan diğer üç özellik destekleyici önlemler olarak görülmektedir. Bununla birlikte, bunların mevcut olmaması genellikle MET TÇG ile tutarsızlık anlamına gelmez. Bu üç ilave adım şunlardır: yönetim sisteminin ve denetim prosedürünün akredite bir belgelendirme kuruluşu veya kurum dışı ÇYS doğrulayıcısı tarafından incelenip doğrulanması

- f. tesisin önemli çevresel yönlerinin tümünün açıklandığı, çevresel amaç ve hedeflerle ve ayrıca sektöre özgü ve ilgili karşılaştırmalı değerlendirmeler ile yıldan yıla mukayese yapılmasına olanak tanıyan düzenli bir çevre beyanının hazırlanması ve yayınlanması (ve kurum dışı validasyona tabi tutulması)
- g. EMAS ve EN ISO 14001:1996 gibi uluslararası kabul gören ve gönüllü esasına dayanan bir sistemin uygulanması ve sürdürülmesi. Gönüllü adımın yerine getirilmesi, ÇYS bakımından daha yüksek itibar kazandırabilmektedir. Özellikle de yukarıdaki niteliklerin tamamını kapsayan EMAS ile daha yüksek itibar elde edilir. Bununla birlikte, standart olmayan sistemler, düzgün bir şekilde tasarlanmaları ve uygulanmaları kaydıyla, ilkesel olarak eşit derecede etkili olabilmektedirler.

SIC sektörüne özgü olarak ÇYS'nin aşağıdaki potansiyel niteliklerinin göz önünde tutulması da önemlidir:

- h. yeni bir tesisin tasarlanması aşamasında ünitenin nihai olarak devreden çıkarılmasından kaynaklanan çevresel etki
- i. daha temiz teknolojilerin geliştirilmesi
- j. mümkün olması halinde; enerji verimliliği ve enerji tasarrufu faaliyetleri, girdi malzemelerinin seçimi, havaya yayılan emisyonlar, suya yapılan deşarjlar, su tüketimi ve atık üretimi de dahil olmak üzere sektörel bazda karşılaştırmalı değerlendirmelerin uygulanması.

6 İNORGANİK İHTİSAS KİMYASALLARINA ÖRNEK GRUPLAR

6.1 İnorganik ihtisas pigmentleri

Titanyum dioksit (TiO₂) karbon siyahı özellikle hariçte olacak şekilde, kimyasal prosesler (inorganik pigmentlerin büyük bölümü burada kullanılır) ile endüstriyel olarak imal edilen inorganik pigmentler, SIC MET-REF çalışmasının amacına yönelik olarak kabul edilen tanıma göre *ihtisas kimyasalları* olarak değerlendirilirler. Titanyum dioksit (dünya genelinde en çok üretimi yapılan inorganik pigment olan beyaz pigmenttir) ve karbon siyahı büyük hacimli kimyasallar olarak kabul edilmektedir ve bu nedenle LVIC-S MET-REF'te [24, Avrupa EKÖK Bürosu, 2004] ele alınmaktadır.

Sonuç olarak, bu kısmın kapsamında, 'inorganik pigmentler' ve 'inorganik ihtisas pigmentleri' terimleri birbirinin yerine kullanılmaktadır ve titanyum dioksit ile karbon siyahı hariç olacak şekilde kimyasal prosesler ile endüstriyel olarak üretilen inorganik pigmentler grubuna atıfta bulunmaktadır.

Organik pigmentlerin ve boyaların kimyasal proseslerle endüstriyel olarak üretilmesi (pigmentler, uygulama ortamında pratikte çözünmeyen renklendirici maddeler olarak tanımlanıyorken, boyalar uygulama ortamında çözünebilen renklendirici maddeler olarak tanımlanmaktadır) konusu, Organik İnce Kimyasalların İmalatına İlişkin Mevcut En İyi Teknikler Referans Belgesinde ele alınmaktadır [18, Avrupa EKÖK Bürosu, 2004].

Bu belgede yer alan bilgiler, kimyasal prosesler ile endüstriyel olarak üretilen inorganik ihtisas pigmentlerine yönelik olduklarından, doğal (madencilik yoluyla elde edilen) pigmentler (ör. hematit götiti gibi demir oksit pigmentleri) bu belgede ele alınmamaktadır.

6.1.1 Genel bilgiler

[10, ANFFECC/CERAMICOLOR/EPSON/VdMi, 1998] [17, Rudolph ve Köppke, 2003]

İnorganik pigmentler; optik etkileri selektif (beyaz pigmentler ile ilgili durumda ayrıca selektif olmayan) ışık absorpsiyonuna ve ışık saçılmasına dayanan çözünmez, ince partiküllü katı renklendiricilerdir. Fiziksel ve kimyasal olarak kararlıdır ve kapsamında yer aldıkları araç veya altkattandan etkilenmezler.

İnorganik pigmentler, renklendirici olarak kullanımlarına göre farklı kategorilere ayrılabilirler:

- **beyaz pigmentler:** ör. çinko sülfür pigmentler (yani saf çinko sülfür ve litopon - baryum sülfat ve çinko sülfür karışımından oluşan), baryum sülfat, çinko oksit
- **renkli pigmentler:** ör. demir oksitler (kırmızı, turuncu, sarı, kahverengi), kobalt mavisi, kadmiyum sülfür, krom sarısı, Kompleks İnorganik Renkli (CIC) pigmentler, bizmut vanadat pigmentleri
- **siyah pigmentler:** ör. siyah: demir oksit, demir krom siyahı

Malzemelere renk verme işlevlerinin yanı sıra, bu pigmentler şu şekilde de sınıflandırılabilirler:

- **manyetik veri saklama pigmentleri:** ör. demir oksitler (katkılı veya katkısız), krom oksit, metalik demir pigmentleri, baryum ferrit pigmentleri
- **korozyon önleyici pigmentler:** ör. fosfat pigmentleri, borat pigmentleri, kromat pigmentleri
- **girişim pigmentleri:** ör. mika ve titanyum dioksit bazında
- **saydam pigmentler:** ör. demir oksit, kobalt mavisi
- **fosforlu pigmentler:** ör. alkali toprak sülfürler
- **dolgular:** ör. kalsiyum karbonat, sentetik amorf silika.

İnorganik pigmentlerin neredeyse tamamı oksitler, sülfürler, oksit hidroksitler, silikatlar, sülfatlar veya karbonatlardır. Efekt pigmentleri ve farklı pigmentlerin karışımları hariç olacak şekilde, genellikle tekdüze kimyasal bileşime sahip partiküllerden oluşmaktadırlar.

6.1.1.1 Kullanımları

Pigmentlerin başlıca kullanım alanları boyalar ve vernikler, plastikler, kağıt, tekstil ve deri için baskı mürekkepleri, inşaat malzemeleri, kozmetik ve seramiktir.

Pigmentlerin kullanım alanı belirleniyorken aşağıdaki özellikler önem arz eder:

- general fiziko-kimyasal özellikler: kimyasal yapı, nem içeriği, tuz içeriği, su ve/veya asitte çözünen madde içeriği, partikül büyüklüğü dağılımı, yoğunluk ve sertlik
- ışığa, ısıya, hava koşullarına ve kimyasallara dayanım (kararlı optik ve korozyon önleyici özelliklerin korunması)
- kaplama sistemi ile kombinasyon halindeki özellikler (ör. dağılma kabiliyeti, belirli bağlayıcılarla uyumluluk).

Tablo 6.1’de bazı inorganik pigmentler için Batı Avrupa’daki başlıca uygulama alanları gösterilmektedir.

Uygulama alanları	Demir oksitler	Krom oksitler	CIC
Boyalar ve vernikler	%29	%50	%30
İnşaat malzemeleri	%60	%25	%5
Plastikler	%6	%10	%45
Kağıt mürekkepleri	%2	-	-
Seramik ve emayeler	%1	%7	%20
Diğer	%2	%8	-

Tablo 6.1: Bazı inorganik pigmentler için Batı Avrupa’daki başlıca uygulama alanları

İnorganik pigmentler Avrupa’da çoğunlukla Almanya, İtalya ve İspanya’da üretilmektedir. Fransa, Portekiz, Birleşik Krallık ve Hollanda’da da pigment üretimi yapıldığı bildirilmektedir.

6.1.1.1.1 Demir oksit pigmentleri

Demir oksit pigmentleri, ana renkli pigment grubudur. 1995 yılında dünya genelindeki üretim 600000 ton sentetik pigmentten (kimyasal proseslerle üretilen pigmentler) ve yaklaşık olarak 110000 ila 120000 ton doğal (madencilik yoluyla üretilen) pigmentten meydana gelmiştir. Kimyasal kararlılıkları, geniş renk çeşitliliğine (sarı, turuncu, kırmızı, kahverengi, siyah) ve CIC ile organik pigmentlere kıyasla sahip oldukları rekabetçi fiyata bağlı olarak, demir oksit pigmentlerinin önemi artmaktadır. Demir oksitler, örnekleri aşağıda verilen ve kimyasal olarak oldukça fark gösteren renklendirici maddelerden oluşmaktadır:

- h-FeOOH (sarı)
- i-FeOOH (sarı-turuncu)
- Fe₃O₄ (siyah)
- i-Fe₂O₃ (kahverengi)
- h-Fe₂O₃ (kırmızı).

Boya ve inşaat malzemeleri sanayiinden gelen yüksek pigment talebini sentetik demir oksit pigmentleri neredeyse tek başlarına karşılanabilirler. Bunlar, gereken kimyasal saflığa sahiptirler ve hem örtme gücünde hem de elde edilecek olan tonlarda farklılaşma olanağını sunan değişik partikül büyüklüklerinde imal edilebilmektedirler. Demir oksit pigmentleri, maksimum saçılma gücüne yaklaşık 0,2 [m'lik bir parçacık büyüklüğünde ulaşır ve örtme gücü hem daha büyük hem de daha küçük parçacıklar için düşüktür. 0,01 [m'den daha küçük olan parçacıklar, saçılma gücünü tamamen kaybeder ve saydam renklendiriciler için kullanılırlar. Sentetik demir oksit pigmentlerinin tonları, farklı kalite ve parçacık büyüklükleri seçilerek ayarlanabilmektedir.

6.1.1.1.2 Kompleks İnorganik Renkli (CIC) pigmentler

Daha önce 'karışık fazlı metal oksit pigmentleri' olarak adlandırılan Kompleks İnorganik Renkli (CIC) pigmentler, bu pigmentlerin bir karışım olmadığını, farklı metal katyonlarından oluşan kararlı bir kristal örgüsünden oluştuğunu ifade etmek amacıyla yeniden adlandırılmışlardır. En önemli konak örgüler rutil, spinel, zirkon ve hematit/korindondur, ancak başka kararlı yapılar da mevcuttur.

Çeşitli CIC pigmentleri Tablo 6.2’de verilmektedir.

CIC pigment sistemi	CIC pigmentinin genel adı	CIC pigmentinin formülü
Rutil pigmentler	Krom antimon sarısı	$(\text{Ti}, \text{Cr}, \text{Sb})\text{O}_2$
	Nikel antimon sarısı	$(\text{Ti}, \text{Ni}, \text{Sb})\text{O}_2$
	Mangan antimon kahverengisi	$(\text{Ti}, \text{Mn}, \text{Sb})\text{O}_2$
	Krom tungsten kahverengisi	$(\text{Ti}, \text{Cr}, \text{W})\text{O}_2$
	Titanyum turuncusu/sarısı	$(\text{Ti}, \text{Sb})\text{O}_2$
	Vanadyum antimon titanyum grisi	$(\text{Ti}, \text{V}, \text{Sb})\text{O}_2$
Spinel pigmentler	Kobalt alümin mavisi	CoAl_2O_4
	Kobalt çinko mavisi	$(\text{Co}, \text{Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$
	Kobalt krom mavi yeşili	$\text{Co}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$
	Kobalt kromit yeşili	CoCr_2O_4
	Çinko demir kahverengisi	$\text{Zn}(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$
	Demir krom kahverengisi	$\text{Fe}(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$
	Demir krom mangan kahverengisi	$(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn})\text{O}_4$
	Bakır kromit siyahı	CuCr_2O_4
	Krom kobalt demir siyahı	$(\text{Co}, \text{Fe})(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$
	Krom çinko alümin pembesi	$\text{Zn}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$
	Kobalt nikel çinko titanyum yeşili	$(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn})_2\text{TiO}_4$
	Mangan demir siyahı	$(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{O}_4$
	Krom demir mangan çinko kahverengisi	$(\text{Zn}, \text{Fe}, \text{Mn})(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn})\text{O}_4$
	Demir titanyum siyahı	Fe_2TiO_4
	Kobalt kalay mavisi	Co_2SnO_4
	Nikel demir kahverengisi	NiFe_2O_4
	Demir kobalt siyahı	$(\text{Fe}, \text{Co})\text{Fe}_2\text{O}_4$
	Çinko demir kahverengisi	$(\text{Zn}, \text{Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$
	Krom demir nikel siyahı	$(\text{Ni}, \text{Fe})(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_4$
	Krom mangan çinko kahverengisi	$(\text{Zn}, \text{Mn})\text{Cr}_2\text{O}_4$
	Krom demir nikel siyahı	$(\text{Ni}, \text{Mn})(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_4$
	Çinko krom kobalt alüminyum mavisi	$(\text{Zn}, \text{Co})(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$
Zirkon pigmentleri	Zirkonyum vanadyum turkuazı	$(\text{Zr}, \text{V})\text{SiO}_4$
	Zirkonyum praseodimyum sarısı	$(\text{Zr}, \text{Pr})\text{SiO}_4$
	Zirkonyum demir pembesi	$(\text{Zr}, \text{Fe})\text{SiO}_4$
	Zirkonyum silikon grisi	$(\text{Zr}, \text{Fe})\text{SiO}_4$
Hematit / korindon pigmentleri	Mangan alümin pembesi	$(\text{Mn}, \text{Al})_2\text{O}_3$
	Krom alümin pembesi	$(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$
	Demir krom siyahı	$(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$
	Krom yeşili	Cr_2O_3
	Demir hematit kahverengisi	$(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$
Periklaz	Kobalt nikel grisi	$(\text{Co}, \text{Ni})\text{O}$
Fenakit	Kobalt çinko silikat mavisi	$(\text{Co}, \text{Zn})_2\text{SiO}_4$
Olivin	Kobalt silikat mavisi	Co_2SiO_4
Badeleyit	Zirkonyum vanadyum sarısı	$(\text{Zr}, \text{V})\text{O}_2$
Kasiterit	Kalay vanadyum sarısı	$(\text{Sn}, \text{V})\text{O}_2$
	Krom kalay moru	$(\text{Sn}, \text{Cr})\text{O}_2$
	Kalay antimon grisi	$(\text{Sn}, \text{Sb})\text{O}_2$
Titanit	Krom kalay pembesi	$\text{CaO}:\text{SnO}_2:\text{SiO}_2:\text{Cr}_2\text{O}_3$
Garnet	Victoria yeşili	$3\text{CaO}:\text{Cr}_2\text{O}_3:3\text{SiO}_2$
Piroklor	Kurşun antimon sarısı	$\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$

Tablo 6.2: Mevcut Kompleks İnorganik Renkli (CIC) pigmentlerin örnekleri

Rutil pigmentlerin imalatında, titanyum dioksitin rutil örgüsü, renklendirici bileşenler olarak nikel (II) oksiti, krom (III) oksiti, mangan (II) oksiti veya vanadyum (III) oksiti ve titanyuma benzer şekilde dört ortalama katyon değerliliğini korumak için antimon (V) oksiti, niyobyum (III) oksiti veya tungsten (III) oksiti (veya diğer değiştiricileri) absorbe eder. Bu oksitlerin inorganik kompleks renk pigmentine dahil edilmesi, kimyasal yapılarının ve dolayısıyla orijinal kimyasal, fiziksel ve fizyolojik özelliklerinin kaybolmasına yol açar. Bu nedenle, bu rutil pigmentler, örneğin nikel, krom veya antimon bileşikleri olarak değil, titanyum bileşikleri olarak doz önüne alınırlar. Bu rutil pigmentlerin büyük nölümü, kendi CAS ve EINECS numaraları ile toksisite ve çevresel davranış bakımından açıkça tanımlanmıştır. Bu, diğer CIC pigment sistemleri için de söylenebilir.

Son derece yüksek kararlılığa sahip ve yüksek sıcaklıklara karşı dirençli olmaları sayesinde CIC pigmentlerinin önemi giderek artmaktadır.

6.1.1.1.3 Çinko sülfür pigmentler ve çöktürülmüş baryum sülfat (baryum beyazı)

Çinko sülfür pigmentleri (saf çinko sülfür ve litopon) oldukça çok yüksek beyazlıktaki pigmentlerdir. Önemli ihtisas kimyasalları arasında olan bu pigmentlerin boya ve kaplamaların yanı sıra, plastik ve sentetik elyafındaki kullanımı da artış kaydetmektedir. Çinko sülfür, titanyum dioksit göre önemli ölçüde daha düşük sertlikte olması nedeniyle cam elyaf takviyeli plastiklere dahil edilmeye özellikle uygundur. Buna bağlı olarak çinko sülfür, plastiğe gömülü olan hassas cam elyafa zarar verir. Nihai tüketicileri arasında örnek olarak yapı, otomotiv ve tekstil sanayileri bulunur. Cam elyaf takviyeli plastikler, diğerlerinin yanı sıra, yüksek teknolojili yelkenli yatların, plastik araba karoserlerinin ve çekici tarza sahip spor ekipmanlarının imalinde kullanılmaktadır. Çinko sülfür ile çöktürülmüş baryum sülfatın karşımı olan litoponda bir miktar çinko oksit de bulunmaktadır.

Yüksek saflıktaki çöktürülmüş baryum sülfat ('baryum beyazı' olarak da bilinen) boya kaplamalarda, plastik ve kağıtta işlevsel katkı maddesi olarak kullanılır. Boya ve kaplamalarda, pigment partikülleri arasında ara eleman işlevi görerek renkli pigmentlerin etkinliğini artırır ve örnek olarak örneğin otomotiv sektöründe yüksek kaliteli son katlarda kullanılır. Elektrostatik boyama işlemlerinde, mekanik performans parametrelerinin yanı sıra reolojiyi iyileştirir ve optimum parlaklık değerlerini sağlar. Hassas biçimde belirlenen partikül boyut ve geometrileri, plastik uygulamalarda baryum beyazının birçok özel kullanımının nedenidir. Örneğin enjeksiyon kalıplamada, baryum beyazı pigmentleri, plastik bileşenin kalıptan çıkarılmasını kolaylaştırırken, aynı zamanda malzeme dayanımını da artırır. Yarı saydam plastik levhalarda, özel baryum beyazı kademeleri sistematik ışık saçılımını sağlar. Kağıt üretiminde kullanıldığında baryum beyazı, kağıdın parlaklığı ve fotostabilitesi üzerinde iyileştirilmiş baskı performanslarını sağlayan olumlu bir etkiye sahiptir. Tıp alanında kullanılan bir kontrast maddesi olarak, sindirim sisteminin röntgen muayenesinde yüksek saflığa sahip baryum sülfat kullanılır.

6.1.1.2 Toksisite

Düşük çözünürlükleri sayesinde (suda ve aynı zamanda asit ve alkalilerde), inorganik pigmentlerin biyoyararlanımı ve toksisitesi oldukça düşüktür.

Inorganik pigmentlerin büyük bölümü solunabilir ince Partikül Madde şeklindedir ve ağır metalleri içerir. Bundan dolayı, üretim yerinde işçilerin sağlığını koruyucu önlemler alınmalıdır.

CIC pigmentlerinin imalatında kullanılan bazı hammaddeler tehlikeli olarak sınıflandırılmasına rağmen, yüksek sıcaklıklarda (1200 °C civarında) gerçekleşen kalsinasyon prosesi sırasında, suda ve ayrıca asit ve alkalilerde oldukça düşük çözünürlüğe sahip olan ve kökenini oluşturan hammaddelerin özelliklerinden oldukça farklı fiziksel, kimyasal ve toksikolojik özelliklere sahip bulunan yeni maddelerin olduğu bir tepkime gerçekleşir. Kimyasal elementler oldukça kararlı bir kristal yapının içinde sabitlenirler. Bu nedenle, CIC pigmentlerinin büyük bölümü bakımından, yüksek sıcaklıklardaki kalsinasyon elde edilen nihai ürünün hiçbir tehlike oluşturmadığı bir etkisizleştirme prosesi olarak işlev görür.

6.1.1.3 İnorganik ihtisas pigmentlerinin Avrupa ve dünyadaki üretim ve tüketimi

Renkli ürünlerin imalatındaki olağanüstü artış, son birkaç on yılda renklendirici talebini önemli ölçüde yükseltmiştir. Doğal (madenden çıkarılan) pigmentler bu talebi karşılayamadığı için inorganik pigmentlerin üretimi giderek artmıştır.

İnorganik pigmentlerin (TiO_2 ve karbon siyahı da dahil olmak üzere) dünya genelindeki renklendirme amaçlı üretimi 1995 yılında beş milyon ton civarında gerçekleşmiştir. Başlıca üreticiler ABD ve Batı Avrupa'dır (her biri dünya üretiminin %30'unu gerçekleştirecek şekilde).

1995 yılında tüm dünyada gerçekleştirilmiş olan inorganik pigment üretimi Tablo 6.3'te verilmektedir (bildirilen miktarların bazıları bilgi kaynağına göre değişebilmektedir).

İnorganik pigmentler	Kiloton/yıl olarak üretim	% olarak pazar payı
Titanyum dioksit	3170	66
Demir oksitler (doğal ve sentetik)	720	15
Karbon siyahı	530	11
Litopon ve çinko sülfür	190	4
Kromat	145	3
Krom (III) oksit	48	1
Çinko oksit	<48	<1
Molibdat	<48	<1
Sır pigmentleri	<48	<1
Kompleks İnorganik Renkli (CIC) pigmentler	<48	<1
Demir mavisi	<24	<0,5
Ultramarin	<24	<0,5

Tablo 6.3: İnorganik pigmentlerin 1995 yılında tüm dünyadaki üretim tahmini

Dünya çapındaki en büyük sentetik demir oksit pigmentleri üreticisi, yıllık 300000 ton üretim hacmiyle Almanya'da bulunmaktadır.

2002 yılında, tüm dünyadaki yıllık rutil pigment tüketimi 30000 ton olarak gerçekleşmiştir. Spinel ve zirkon pigmentlerinin dünya çapındaki yıllık tüketimi yaklaşık 20000 ton olmuştur. Hematit / korindon bazlı CIC pigmentlerinin tüketiminin 15000 ton civarında gerçekleşmiş olduğu tahmin edilmektedir.

2002 yılında, dünya çöktürülmüş baryum sülfat üretimi yaklaşık 150000 ton düzeyinde idi ve bunun 110000 tonu Avrupa'da üretilmiştir.

Çinko sülfür pigmentlerinin tüm dünyadaki tek üreticisi Almanya'nın Duisburg kentinde bulunmaktadır.

Duisburg fabrikasında 20000 tonluk çinko sülfür ve 75000 tonluk baryum sülfat ve litopon (baryum sülfat ve çinko sülfür karışımından oluşan) kapasitesi ile entegre çinko sülfür, baryum sülfat ve litopon üretimi gerçekleştirilmektedir. Litopon üretimi Çin'e kaydırılmış olduğundan (ihtisas maddelerinin üretimi haricinde), Duisburg fabrikası çinko sülfür ve baryum sülfat pigmentlerinin üretimine odaklanmaktadır.

Kadmiyum pigmentlerinin üretiminin, kısmen ikameyi teşvik eden Avrupa mevzuatı nedeniyle yıllar içinde belirgin bir şekilde azalmış olduğu not edilmelidir. Fransa ve İngiltere'de üretim yapıyor olduğu bildirilmiş olmakla birlikte, bu pigmentlerin Almanya'da üretimi yoktur.

Avrupa'da bulunan bir inorganik ihtisas pigmentleri tesisinde yılda birkaç tondan 100000 tona kadar pigment üretimi gerçekleştirilmektedir.

6.1.1.4 Avrupa inorganik ihtisas kimyasalları sanayiinin özellikleri

Avrupa'da büyük işletmeler (250'den fazla çalışanı olan), orta ölçekli işletmeler (50 ila 249 çalışanı olan) ve küçük şirketler (50'den daha az çalışanı olan) inorganik ihtisas pigmentleri üretmektedir. Bu şirketlerin bünyesinde pigment üretim tesislerinin işletilmesi için istihdam edilen personelin sayısı çoğunlukla 50'den azdır. Üretim, kesintisiz veya kesikli işletim biçimlerinden yararlanılarak küçük ve büyük tesislerde gerçekleştirilmektedir. Üretim süreci, müstakil tesislerde veya daha büyük bir kimya kompleksinin parçasını oluşturan tesislerde yürütülmektedir.

6.1.1.5 Ekonomi

İnorganik ihtisas kimyasalları sanayii doygunluğa ulaşmış bir sektördür. Proseslerin büyük bölümü son 200 yıllık süreçte geliştirilmiş ve uyarlanmışır. AB dışında ortaya çıkmakta olan rekabet, bu sektörün AB içinde daha da genişlemesini zorlaştırmaktadır. Çinko sülfür, baryum sülfat ve litopon pigmentlerin büyük bölümü AB dışında saten üretilmektedir.

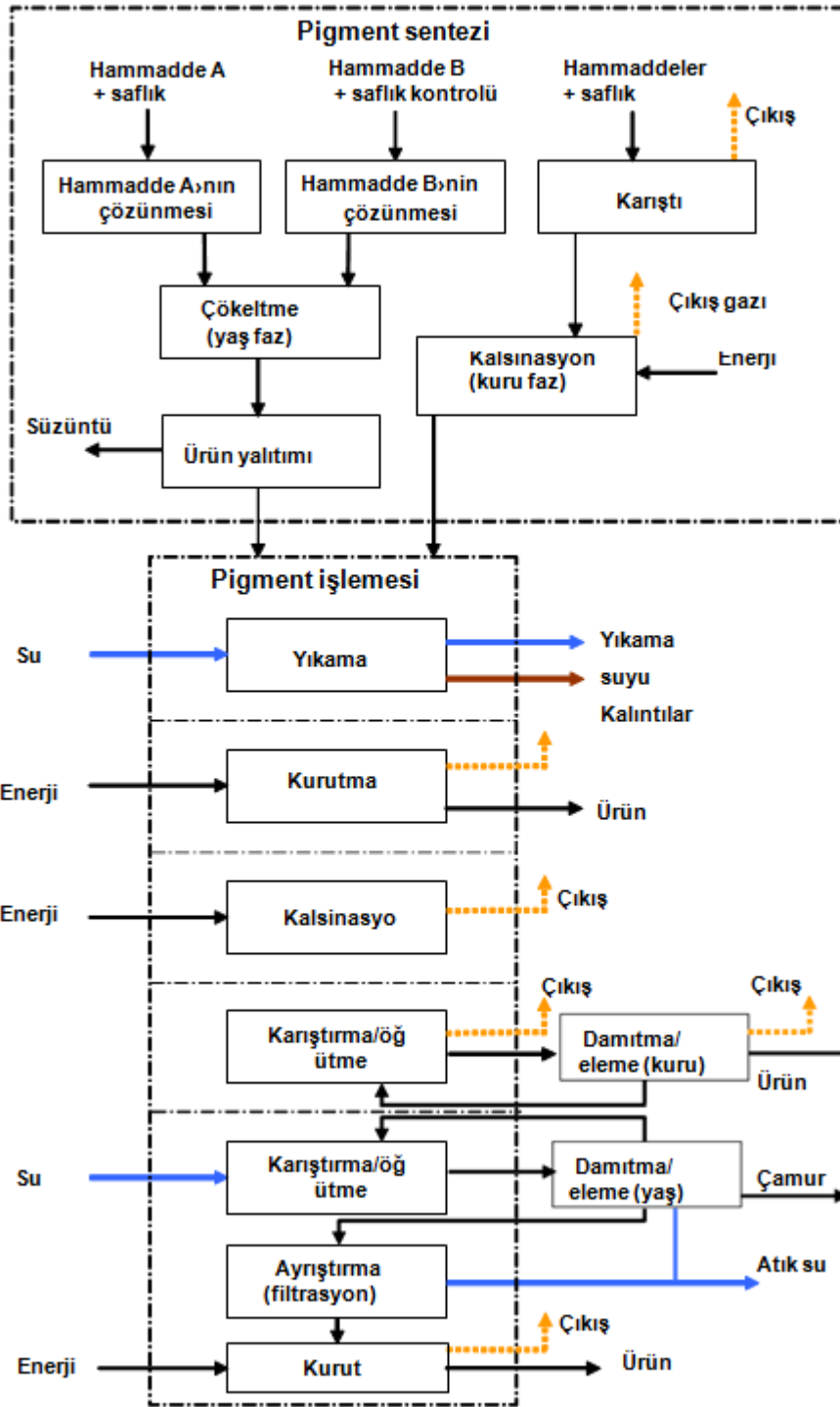
6.1.2 Uygulanan proses ve teknikler

İnorganik pigment ürünlerinin çok fazla çeşitlilikte olması nedeniyle, üretim prosesleri çoğu durumda ayrı ayrı şirketlerin özel teknik bilgileri kullanılarak münferit bir şekilde geliştirilmiştir. Doğal olarak bu teknik bilgiler gizli tutulmaktadır ve ayrıntılı bilgiler (örneğin proses koşulları, hammaddeler ve katkı maddeleri ile ilgili) bu belgede açıklanmamaktadır. Bununla birlikte, inorganik pigmentlerin üretiminde kullanılan genel imalat prensip ve teknikleri bu bölümde açıklanmaktadır.

Çok fazla çeşitlilikte inorganik pigment üretilmesi amacıyla pek çok üretim prosesi geliştirilmiş olmakla birlikte, üretim iki ana faaliyete ayrılabilir:

- pigment sentezi
- pigment işleme.

Şekil 6.1'de inorganik pigmentlerin sentezi ve işlenmesi konusundaki ana adımlar gösterilmektedir.



Şekil 6.1: Pigment sentezi ve işleme

6.1.2.1 Pigment sentezi

Pigment sentezinin iki olası yolu vardır:

- yaş kimyasal proses (yaş yol)
- kuru kalsinasyon prosesi (kuru yol).

6.1.2.1.1 Yaş kimyasal proses

Yaş kimyasal proses, çözünmüş hammaddelerin ürün izolasyonu öncesindeki çökeltme tepkimesine dayalıdır. Gezen geresinim duyulan saflaştırma adımının (ör. çinko sülfür pigmentlerinin üretiminde) ardından, hammaddeler su, alkali veya tuz çözeltilerinde ayrı ayrı çözündürülür. Çözeltiler daha sonra birbirleri ile karıştırılır ve tepkime için çökeltme tankına yönlendirilir. Tepkime ürününün çözünürlüğü başlangıç maddelerinin çözünürlüğünden çok daha düşüktür. Tepkime adımının ardından, ürünler filtre odacıklı preslerde dehidre edilir. Dehidrasyon adımı, başlangıç hammaddelerinin bazı kalıntılarını, tepkime yan ürünlerini (esas olarak tuzlar) ve bazı durumlarda ayrıca istenen pigment ürününün çözünmüş bir kısmını içeren süzüntüyü açığa çıkarır.

Yaş kimyasal proses, metal sülfatlar, klorürler veya hidroksitler bakımından söz konusu olan hammaddelerin çözünür olduğu durumda kullanılır. Az çözünür veya çözünmez olan oksitler söz konusu olduğunda, bunların yerine kuru kalsinasyon prosesinden yararlanılır.

Çoğu teknolojiye (ön)pigmentlerin çözünmesi ve/veya çökertilmesi için çözeltinin belirli bir asitlik / alkalilik düzeyinde (optimum pH aralığı) olması gereklidir. Buna bağlı olarak, yaş kimyasal prosesin kullanıldığı inorganik pigment üretimi sürecinden kaynaklanan atık suyun pH değeri çevresel öneme sahip olabilmektedir.

6.1.2.1.2 Kuru kalsinasyon prosesi

Kalsinasyon, **termal ayrışma/dönüşüm** ve **yüksek sıcaklık tepkimesi** şeklinde iki gruba ayrılabilir.

Termal ayrışma/dönüşümde, hammadde yüksek sıcaklıklarda (yaklaşık 150 ile 1300 °C arasında) ayrıştırılır, örneğin Fe_2O_3 ve SO_3 oluşturmak için demir sülfatın oksijen ile oksidasyonu. Bu süreçte, tepkimenin sıcaklık/zaman eğrisinin yakından izlenmesi gerekmektedir.

Yüksek sıcaklık tepkimesinde, hammaddeler, istenen pigmentlerin oluşmasını sağlayan ve katı faz tepkimesi olarak adlandırılan bir şekilde birbirleriyle tepkimeye girerler. Tepkime, hammaddelerin erime sıcaklıklarının altında kalacak şekilde 500 ila 1400 °C arasında gerçekleşir. Kullanılan hammaddelerin metal oksitleri, hidroksitler veya karbonatlar olması gerekmektedir ve bunun tek istisnası diğer metal bileşikleridir. Bazı durumlarda, mineralleştiriciler (sülfatlar, klorürler ve florürler gibi) küçük miktarlarda kullanılır ve bu durum söz konusu maddelerin havaya salınmasına neden olur.

Gaz hal tepkimesi ürünleri, hem termal ayrışma/dönüşüm hem de yüksek sıcaklık tepkimesi proseslerinde çıkış gazı ile aynı emisyon noktasından (aynı zamanda olması şart değildir) tepkime odasından çıkar.

6.1.2.1.3 Pigment sentezinin çevresel etkisi

Yaş kimyasal ve kuru kalsinasyon proseslerinin farklı çevresel etkileri vardır.

Yaş kimyasal proses için çok yüksek miktarda suya gereksinim duyulmakta ve bu işlem çok fazla tıkm su üretmekte iken, kuru kalsinasyon prosesi için daha az su, ancak daha fazla enerji gerekmektedir. Yaş kimyasal süreçteki uygun atık su arıtma yöntemleri sayesinde emisyonlarının azaltılması büyük oranda başarılabiliyorken, kuru kalsinasyonda alınan çevresel önlemler esas olarak çıkış gazı emisyonlarının ve enerji kullanımının en aza düşürülmesine odaklanmaktadır. İstenen pigment ürününün elde edilmesinde bu iki yöntemden birisi nadiren kullanılabilir. Kullanılacak olan üretim yolu, ürün kalitesine ilişkin şartnamelerde genellikle belirtilmektedir.

6.1.2.2 Pigment işleme

Pigment işleminde aşağıdaki proses adımlarına rastlanabilmektedir:

- çözünebilen yan ürünlerin (ör. tuzlar) giderilmesi amacıyla ürün **yıkama**
- **kurutma** (yaş işleme adımlarının ardından)
- pigment partiküllerinin yeniden yapılandırılması için **kalsinasyon**
- partikül büyüklüğünün uygun hake getirilmesi için **karıştırma/öğütme** (öğütme işlemi yaş veya kuru proseslerde yapılabilmektedir) ve yaş öğütme ile ilgili durumda bunların ardından **filtrasyon/eleme** ve **kurutma**.

Tüm bu adımların, her tipteki pigmentin üretiminde ister istemez uygulanması gerekmez; bu adımların tümünün veya bir kısmının uygulanması ile ilgili seçim aşağıdaki şartlara bağlıdır:

- istenen nihai ürün kalitesi
- kullanılan hammaddeler
- kullanılan pigment sentezi prosesi (yaş kimyasal proses veya kuru kalsinasyon)

Hangi pigment sentezi prosesinin kullanılıyor olduğuna bakılmaksızın, bazı durumlarda pigmentler, çözünür tuzların giderildiği bir yıkama adımını gerektirmektedir. Yıkama adımında çok yüksek oranda tuzlarla yüklü atık su açığa çıkar. Yıkamanın ardından pigmentlerin termal olarak kurutulmaları gereklidir. Kurutma işlemi çıkış gazlarını ve yoğunlaşma kalıntılarını açığa çıkarır. Çok ince pigment partiküllerinin kurutucunun çıkışında daha büyük üniteler halinde (soğuyunca yığın oluşturacak şekilde topaklaşan agregalar olarak bilinen) birleştiklerinden, talep edilen çok ince partikül büyüklüğümü elde edilmesi amacıyla ürün kurutma adımından sonra öğütülmelidir. Kuru öğütme işleminde toz açığa çıkabilmektedir.

Krom sarısı, molibdat turuncusu, demir mavisi, kadmiyum sarısı, bizmut vanadat ve kurşun kromat gibi pigmentlerin yanı sıra çinko potasyum kromat, çinko veya stronsiyum kromat, çinko ve krom fosfat gibi korozyon önleyici pigmentlerin üretimi için yıkama, kurutma ve öğütme üretim adımları uygulanmaktadır.

Bazı pigmentlerin (ör. kadmiyum pigmentleri) üretimi için, pigment partiküllerinin yeniden yapılandırılması amacıyla ek bir kalsinasyon adımı gerekmektedir.

6.1.2.3 Emisyonların azaltımı önlemleri

Pigment imalatı proseslerinin daha ayrıntılı bir şekilde analiz edilmesi gerekmez, daha önce açıklanmış olan olası proseslerin sistematik sınıflandırması, inorganik pigmentlerin üretiminde atık gaz ve atık su arıtımına yönelik temel ilkeleri zaten ortaya koymaktadır.

6.1.2.3.1 Atık gaz arıtma ilkesi

Çürük gaz emisyonlarının başlıca kaynağı fırınlar (döner, kamara tipi, tünel fırınlar) ve ayrıca kurutucu ve öğütücülerdir (pigmentlerin kuru öğütülmesinde). Belirli bir çıkış gazı arıtımının seçilmesi işlemi, çıkış gazının bileşiklerine göre yapılır.

Tablo 6.4'te çıkış gazında bulunan kirleticilere bağlı olarak çıkış gazı arıtımı örnekleri sunulmaktadır.

Kirletici	Kaynak	Pigment üretimi	Çıkış gazı arıtımı
Toz ve ağır metaller	Fırın, Öğütücü (kuru çekme), Kurutucu	CIC pigmentleri, Krom (III) oksit pigmentleri, Demir oksit pigmentleri, Çinko sülfür pigmentleri	- siklon - elektrostatik çöktürücü - nötr veya alkali yıkama - kumaş filtre
SO ₂	Fırın	CIC pigmentleri, Krom (III) oksit pigmentleri, Çinko sülfür pigmentleri	- SO ₂ to SO ₃ oksidasyonu ve to H ₂ SO ₄ yıkaması - alkali yıkama
NO _x	Fırın	CIC pigmentleri,	
Florür	Fırın	CIC pigmentleri (zirkon pigmentleri)	- kireçli yıkama
Organik bileşikler	Reaktör	Laux prosesi ile üretilen demir oksit pigmentleri	- yanma - yoğunlaştırma (yüksek VOC yoğunluğu için) - katalitik oksidasyon (düşük VOC yoğunluğu için)

Tablo 6.4: İnorganik pigmentlerin üretiminde çıkış gazı arıtmaları

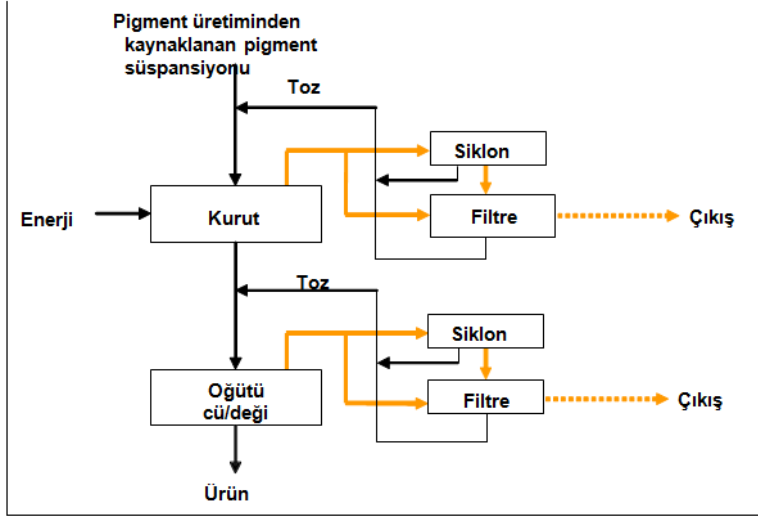
6.1.2.3.1.1 Toz (ağır metalleri içeren toz dahil)

Talep edilen ürün kalitesine bağlı olarak, gerekli pigment partikülü büyüklüğü 0,01 ile 30 [m arasında olmalıdır, ve bu değer ise genellikle pigment üretimi proseslerinde açığa çıkan ve ağır metal içeren toz (üretilen pigmentlerin çoğu ağır metal içerir) emisyonlarına neden olur.

Toplam toz emisyonlarını azaltmak amacıyla kalsinasyon fırınlarından kaynaklanan çıkış gazı akışları bir siklona yönlendirilir. İkinci adımda ise, pigment üreticileri toplam tozun biraz daha azaltılması amacıyla kumaş filtreler veya elektrostatik çöktürücüler gibi diğer kuru proseslerden yararlanırlar (seçilen arıtma teknikleri - kumaş filtreler veya elektrostatik çöktürücüler - büyük ölçüde çürük gazların sıcaklığına ve partikül ağırlığına bağlıdır). Azaltılan parçacıklar prosese geri dönüştürülebilirler. Alternatif olarak, arıtılması gereken atık suların açığa çıktığı yıkama işleminden de yararlanılabilir. Yıkama prosesleri yalnızca tozun yanı sıra başka kirleticilerin de giderilmelerinin gerektiği durumlarda tercih edilir.

Seramik ateş killerinde pigmentlerin kalsinasyonu normalde çok düşük toplam toz düzeyleri üretir ve ilave çıkış gazı (siklon dışında) arıtımının yapılması gerekmez. Bunun nedeni, ateş killerinin fırında çok yoğun bir şekilde istiflenmesi ve bunun sonucunda ise fırının atmosferi ile temas eden pigment tozu miktarının çok düşük düzeyde kalmasıdır. Normal olarak, fırın ve kurutucunun enerji kaynağı olarak doğal gaz kullanılır.

Şekil 6.2’de kurutucunun çürük gazından ve öğütücünün/değirmenin çürük gazından kaynaklanan toplam tozun indirgendiği çıkış gazı arıtımı gösterilmektedir.



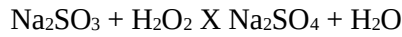
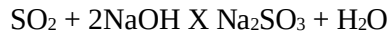
Şekil 6.2: Kurutucu ve öğütücü/değirmen atık gazından toplam tozun indirgenmesi için çıkış gazı artıtımı

6.1.2.3.1.2 Kükürt dioksit (SO₂)

Tepkime prosesine indirgeme maddesi olarak veya hammadde safsızlığı olarak (ör. krom (III) oksit pigmentlerinin üretiminde) kükürt eklenmesi durumunda kükürt dioksit emisyonları açığa çıkar. SO₂'nin giderilmesi amacıyla, inorganik pigmentlerin üretiminde kullanıldığı bildirilen iki farklı çıkış gazı artıtımı yöntemi vardır:

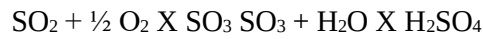
- kostik soda ile alkali yıkama

kostik soda ile yıkama yapılırken SO₂ sodyum sülfite dönüştürülür. Bazı durumlarda ise, sodyum sülfat oluşumunu hızlandırmak için atık suya hidrojen peroksit (H₂O₂) eklenebilir.



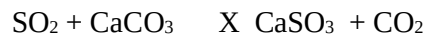
- SO₂ to SO₃'ün müteakip H₂SO₄ geri kazanımı ile dönüştürülmesi

çıkış gazının alkali yıkamasının sonucunda atık su açığa çıkıyorken, SO₂'nin SO₃ halindeki oksidasyonu, geri dönüştürülebilen sülfürik asit üretimi ile sonuçlanır:



Uygulanabiliyor olduğu bildirilen diğer bir teknik:

- kireç tozunun kullanıldığı kuru akışkanlaştırma:



6.1.2.3.2 Atık su arıtma ilkesi

İnorganik pigmentlerin üretiminde açığa çıkan atık suyun başlıca kaynağı aşağıdakilerdir:

- çıkış gazı yıkaması
- ana çözelti
- ürünün yıkanması (pigmentler)
- kap ve zeminlerin temizlenmesi

İnorganik pigmentlerin üretiminde ve yoğun olarak yaş kimyasal prosesler nedeniyle açığa çıkan atık sular aşağıdaki kirletici maddelerle yüklüdür:

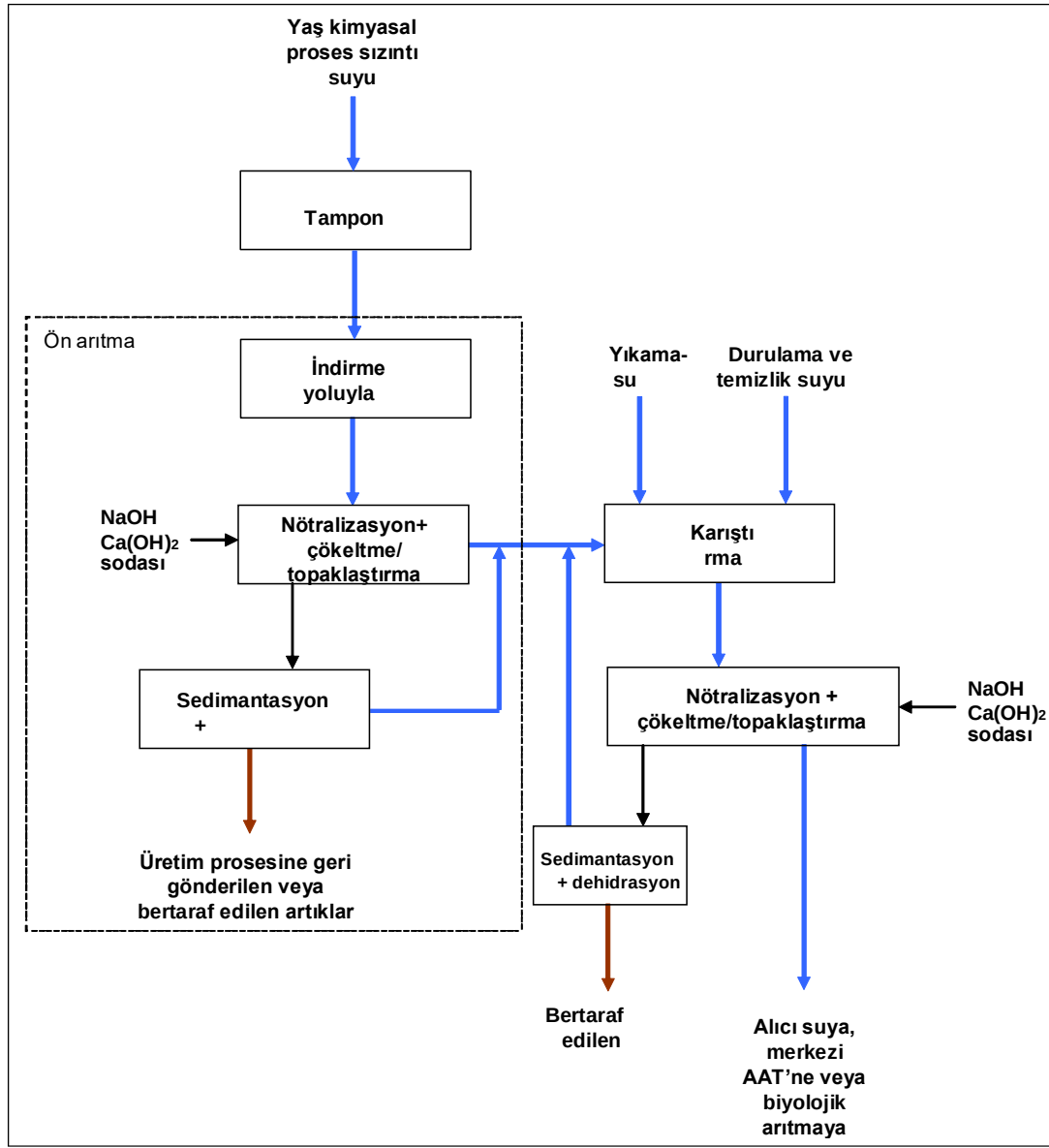
- çözünmüş ağır metal bileşikleri (ör. kurşun, krom, kobalt, bakır, nikel kadmiyum, çinko)
- tepkime kaynaklı askıdaki pigmentler ve çözünmeyen yan ürünler (ör. $\text{Cr}(\text{OH})_3$)
- kullanılan mineral asitlerinin alkali tuzları
- çinko sülfür pigmentlerinin üretiminden kaynaklanan sülfürler, kurşun kromat, bizmut vanadat, kadmiyum pigmentlerinin üretiminden kaynaklanan nitrat ve nitrit ve zirkon pigmentlerinin üretiminden kaynaklanan florür ve vanadyum gibi tekil malzemeler (üretim prosesine bağlı olarak).

Uygulanacak olan atık su arıtımı tekniği, bahse konu atık su bileşiklerine göre saptanır:

- atık su miktarlarının yoğunluğu (ör. buharlaştırma, kurutma)
- yüksek kirletici yüklerinin olduğu durumda, malzemenin pigment üretimine geri kazanımı (çökeltme ve topaklaştırma yoluyla) ve geri dönüştürülmesi ile yapılan ön arıtma
- tekil önlemler ile arıtma (ör. krom (VI) indirgemesi)
- toplam atık sunun nötralizasyonu ve çökeltmesi/topaklaştırması.

Şekil 6.3'te atık suların arıtılması ile ilgili akış çizgesi verilmektedir (belirli durumlarda ön arıtma gerekli değildir). Pigmentlerin yaş kimyasal proseslerle üretimi genellikle kesikli olduğundan, sızıntı suları arıtılmadan önce bir tampon tanka yönlendirilir.

Balıkları etkileyen toksisite sorunlarından kompleks kimya tesislerinde kaçınılması amacıyla, belirli üretim proseslerinden kaynaklanan atık sular, alıcı suya bırakılmadan önce (büyük SIC pigment tesisleri ile ilgili durumda) veya belediyeye ait atık su arıtma tesislerine (daha küçük SIC pigment tesisleri ile ilgili durumda) deşarj edilmeden önce daha az atık yüküne sahip olan diğer atık sularla karıştırılabilir.



Şekil 6.3: Pissu arıtması akış çizgesi

Çökeltme/topaklaştırma işleminde, sodyum hidroksit (NaOH), kireç sütü ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) veya soda eklenerek pH değeri ayarlanır ve ağır metaller hidroksitler halinde çökeltir. Sedimentasyon ve dehidrasyonun ardından, örnek olarak kadmiyum pigmentlerinin, litopon pigmentlerinin, çöktürülmüş baryum sülfat pigmentlerinin, krom oksit ve demir oksit pigmentlerinin üretiminde pigment kalitesi üzerinde herhangi bir olumsuz etkinin söz konusu olmadığı durumda filtrasyon artıkları prosese geri dönüştürülebilir. Kurşun kromat bakımından çamurun geri dönüştürülmesi uygun olmamaktadır.

Ön arıtmadan geçirilen atık sular, üretim prosesinden gelen diğer su akışları (ör. durulama ve temizleme suyu) ile karıştırılabilir ve kirleticilerin optimum ayrıştırmasını sağlamak için yeniden pH değerinin ayarlandığı çökeltme / topaklaştırma aşamasına yönlendirilir.

Katı kalıntılar filtrelenir, dehidre edilir, prosese geri dönüştürülür veya bertaraf edilir. Büyük üretim tesisleri ile ilgili durumda, atık sular alıcı suya boşaltılabilir veya merkezi Atık Su Arıtma Tesisine (AAT) yönlendirilebilir. Ortadan izlerin ortadan kaldırılmasına yönelik olan biyolojik arıtma, demir oksit pigmentlerinin üretiminde kullanılan ve Kısım 6.1.2.4.2’de açıklanan özel bir proses olan Laux prosesi için gereklidir. Laux prosenin Avrupa’da yalnızca bir şirket tarafından kullanıldığı ve Hindistan’daki şirketler tarafından ise yegane proses olarak kullanıldığı bildirilmektedir. Dolayısıyla genel geçerliliği yoktur. Biyolojik arıtma (nitrat giderme), bizmut vanadat ve kurşun kromat pigmentlerinin üretiminden genel nitrat yüklü akışlar için de gereklidir.

Atık suların arıtılmasının yanı sıra, atık su hacimlerini azaltmak için aşağıda örnekleri verilen önlemler uygulanabilir:

- bertaraf işleminin kolaylaştırılması amacıyla tuzları yoğunlaştırmak için sızıntı suyunun çoklu kullanımı ile yıkama proseslerinin optimizasyonu
- kuru atık gazlar için kullanılan arıtma yöntemleri

Atık gazların yıkama yoluyla arıtılması durumunda (yıkama kulelerinin güvenilirliği ve sundukları iyi temizlik sonuçları nedeniyle), yıkama işlemi ile açığa çıkan atık su yukarıda açıklandığı gibi arıtılır.

6.1.2.4 Demir oksit pigmentleri

Demir oksit pigmentleri büyük oranda farklı kristal yapılarına sahip olan demir oksitlerden veya demir oksit hidroksitlerinden meydana gelir. Avrupa'da demir oksit pigmentlerinin üretiminde endüstriyel ölçekte çeşitli kimyasal işlemlerden yararlanılmaktadır:

- çökeltme prosesi (sarı, kırmızı, turuncu ve siyah pigmentler)
- Penniman-Zoph prosesi (sarı, kırmızı, turuncu ve siyah pigmentler)
- Laux prosesi (siyah, kahverengi, sarı ve kırmızı pigmentler).

Demir oksit pigmentlerinin üretimine ilişkin daha fazla için bkz. LVIC-S MET-REF [24, Avrupa EKÖK Bürosu, 2004].

6.1.2.4.1 Çökeltme ve Penniman-Zoph prosesleri

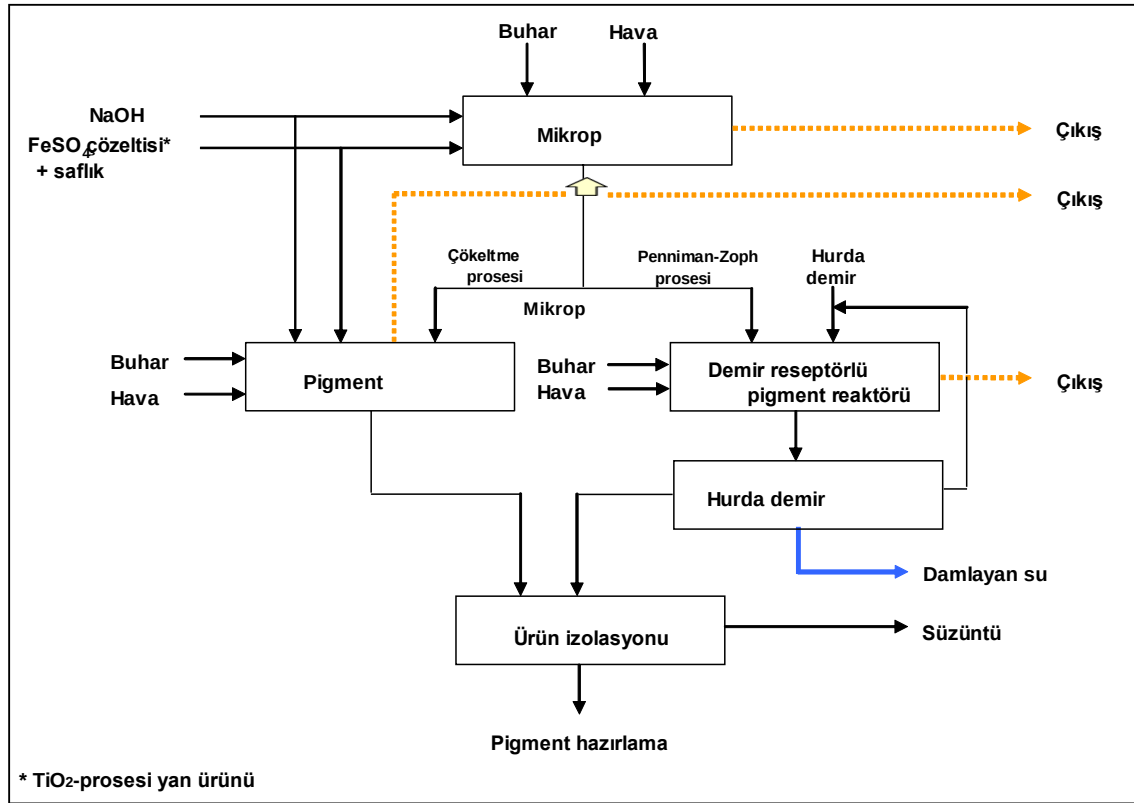
Demir (II) sülfat çözeltilerinin belirli tepkime koşullarındaki oksidasyonu ve belirli mikropların kullanılması ile, en önemlilerinin sarı pigmentler (h-FeOOH) olduğu sarı, siyah ve kırmızı pigmentler imal edilebilmektedir.

Kristalin h-FeOOH mikropları çok incedir ve saydam pigmentler olarak kullanılabilir. Yüksek örtme gücüne sahip pigmentlerin elde edilebilmesi için bu mikropların renk tonu için gereken belirli bir boyuta kadar büyümeleri gerekmektedir. Pigment partiküllerini büyütmek için çökeltme prosesinden ya da Penniman-Zoph prosesinden yararlanılabilir.

Sulu oksidasyon prosesleri genellikle iki aşamada gerçekleşir:

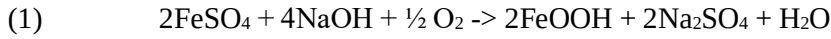
- tanımlı mikropların üretimi
- belirli partikül boyutuna kadar büyütülmeleri

Şekil 6.4'te sulu oksidasyon proseslerinin adımları gösterilmektedir.



Şekil 6.4: Demir oksit pigmentlerin üretimi için yaş prosesler ve emisyonların azaltılması için önlemler

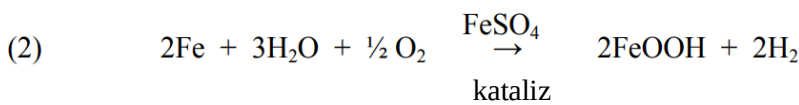
Çökeltme prosesinde, partikül büyümesinin sağlanması amacıyla demir (II) sülfat çözeltisi, sodyum hidroksit ve hava eklenir. Buhar eklenerek 70 °C sıcaklıktaki bir reaktörde demir oksidasyonu gerçekleştirilir. Tepkime denklemi aşağıdaki gibidir:



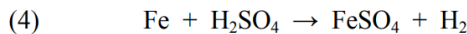
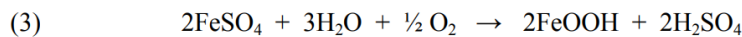
Demir (II) sülfat çözeltileri, titanyum dioksit üretimi veya demir ve çeliğin dekapajından kaynaklanan sıvı gibi diğer sanayilerden kaynaklanan atıklardır. Ürün kalitesinin kararlı olmasını sağlamak için, bu üretim atıkları, demir oksit pigmentlerinin kalitesi üzerindeki olumsuz etkileri nedeniyle, yalnızca mangan (II) veya krom (III) gibi renklendirici iyonları içermemeleri durumunda kullanılabilirler.

Penniman-Zoph prosesi (sarı demir oksit pigmentlerinin üretiminde en yaygın olarak kullanılan yöntem) pigment reaktöründe hava ile çözünen ve oksitlenen hurda demirin başka herhangi bir kimyasal madde eklenmeksizin ile edilmesiyle gerçekleşir. Hurda demirin belirlenen paslanması ile birlikte, hafif asidik pH değerine sahip bir pigment süspansiyonu elde edilir. Penniman-Zoph prosenin çökeltme prosesine kıyasla sahip olduğu avantajı, yan ürünler olarak oluşan nötr tuzların (ör. Na_2SO_4 , NaCl) miktarını önemli ölçüde azaltmasıdır, zira demir (II) sülfat sulu ayrışımı-oksidasyonu ile üretilen sülfürik asit (aşağıdaki tepkime (3)), demir (II) sülfat üretmek için hurda demir ile tepkimeye girmektedir (aşağıdaki tepkime (4)):

Tepkime özeti:



Temel tepkimeler:



Tepkimeyi hızlandırmak için sıcaklık, buhar eklenmesi yoluyla 80 °C civarında sabit tutulur. Patlama riskini en aza düşürmek ve aynı zamanda ısı ve atık gaz emisyonlarını minimize etmek için hava miktarı kontrol edilmelidir. Bunun gerçekleştirilebilmesine yönelik çözümlerden birisi, tesisin suyun buhar basıncının reaktörün tavanını örtmeye yetecek kadar yüksek olduğu sıcaklığın üzerinde işletilmesidir.

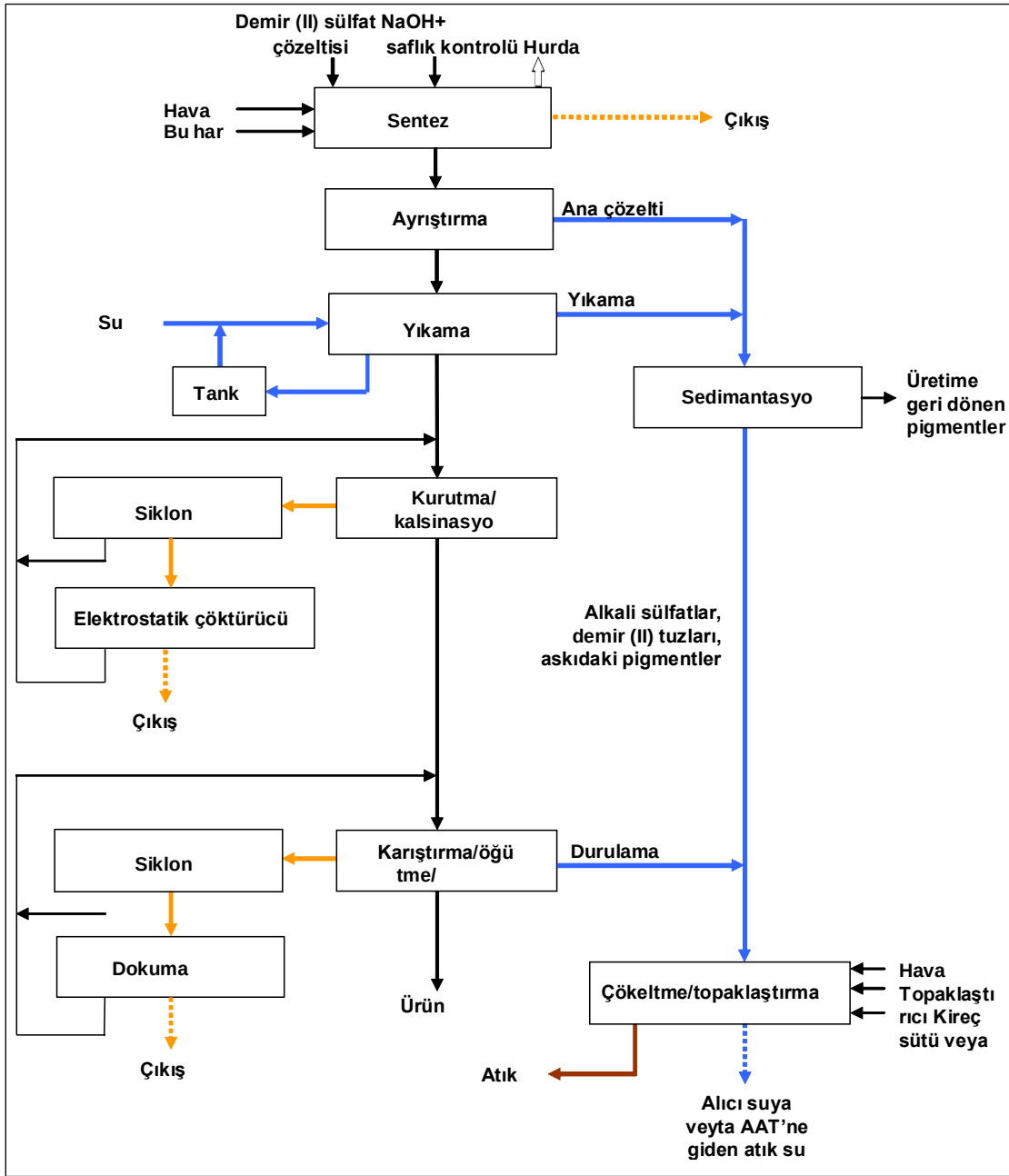
Diğer sanayi kollarından gelen hurda demir artıkları kullanılmaktadır.

Sarı demir oksit üretimi için Penniman-Zoph prosesinde, proses parametrelerinin değiştirilmesiyle (farklı mikrop boyutu) farklı sarı tonlar elde edilebilmektedir.

Aynı proses, siyah demir oksit pigmentlerinin üretiminde de kullanılabilir. Ancak pigment büyümesi için çökeltme işlemi tercih edilmektedir. Siyah pigmentlerin elde edilebilmesi için, demir (II) tuzu çözeltileri alkali ilave edilerek nötralize edilir ve hava eklenerek, 0,5 (Fe₃O₄) demir (II)/demir (III) oranının elde edildiği noktaya kadar, 90 - 100 ° C arasındaki sıcaklıklarda oksitlenir.

Mikrop büyümesine uygun koşullar altında ve tam oksidasyonun ardından, yüksek renk dayanımına sahip ve kolayca dağılabilir olan h-Fe₂O₃ kırmızı pigmentleri için gereken çok ince h-Fe₂O₃ mikroplarının elde edilmesinde de benzer prostesten yararlanılabilir.

Demir oksit pigmentlerin üretimi ile ilgili yaş prosesler ve ayrıca emisyonların azaltılmasına yönelik önlemler Şekil 6.5'te verilmektedir.



Şekil 6.5: Demir oksit pigmentlerinin üretimindeki sulu oksidasyon proseslerinin proses adımları

Çökeltme prosesi (FeSO_4 çözeltisi ve NaOH) veya Penniman-Zoph prosesi (hurda demir) ile gerçekleştirilen pigment sentezinin ardından pigment ayrıştırması gerçekleştirilir. Yukarıda açıklandığı gibi, pigmentler yıkanır, kurutulur ve gerekmesi halinde kalsine edilir ve öğütülür.

6.1.2.4.1.1 Atık gaz arıtma

Kurutma, kalsinasyon veya kuru öğütme gibi termik proses adımları potansiyel toz emisyonlarının kaynağıdır. Çoğu durumda, ilk çıkış gazı arıtımı siklonlarda gerçekleşir, ancak siklonlar yalnızca kaba partikülleri ayırabiliyor olduğundan, temizleme performansları genellikle yeterli değildir. İşlemi farklı yönlerine göre başka atık gaz arıtma yöntemleri de seçilmektedir. Pigment partiküllerinin küçük boyutlu olmaları nedeniyle, elektrostatik çöktürücüler veya kumaş filtreler kullanılmalıdır. Kumaş filtreler nemli ortamlarda kolayca sıkıştıkları için kurutuculardan gelen atık gazın temizlenmesinde çoğunlukla elektrostatik çöktürücüler tercih edilir. Düşün nem oranına sahip çıkış gazının açığa çıkmasına yol açan öğütme proseslerinde dokuma filtreler avantajlı olabilmektedir.

6.1.2.4.1.2 Atık su arıtma

Şekil 6.5'te görüldüğü gibi, atık suyun içeriği sızıntı suyundan, yıkama suyundan ve durulama suyundan meydana gelir. Suda çözünmeyen pigmentler bir sedimantasyon havuzunda ayrıştırılır ve mümkün olması durumunda üretime geri dönüştürülür. Çökeltme prosesinden veya Penniman-Zohp prosesinden kaynaklanan atık su artışı oldukça farklıdır.

Çökeltme prosesinde tepkime denklemi (1)'de açıklandığı gibi yan ürün olarak Na_2SO_4 üretilir. Artık niteliğindeki FeSO_4 de atık sularla birlikte deşarj edilir ve böylelikle atık suyun içeriğinde yüksek yoğunluklara ulaşan tuzlar ve askıda katı maddeler yer alır.

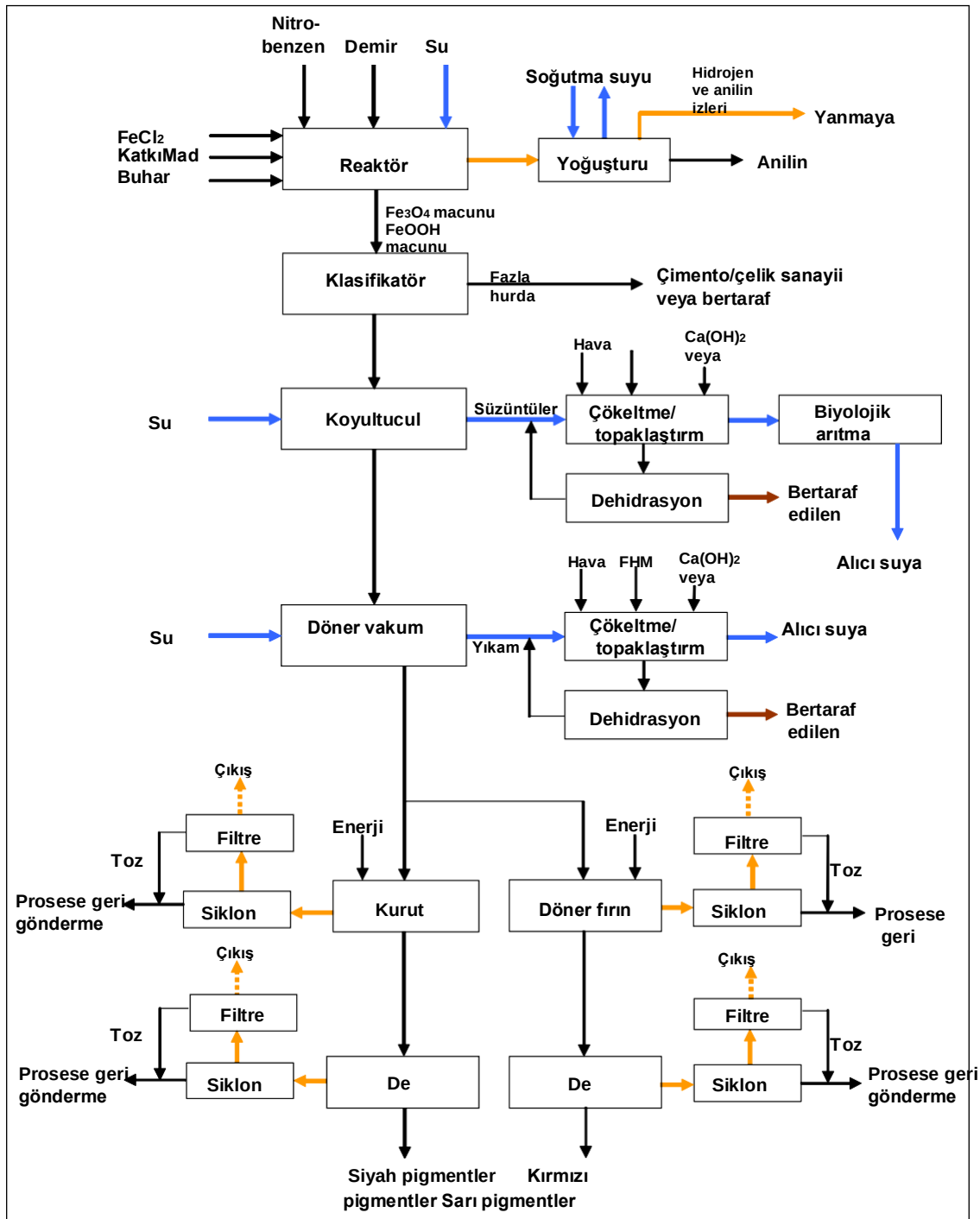
Penniman-Zohp prosesinde hurda demir eklenir ve su ile oksijenin ilave edilmesi yoluyla istenen ürüne dönüştürülür. Kimyasal tepkimede, ara ürün olarak sülfürik asit elde edilir - denklem (3) - ve derhal tüketilir - denklem (4)-. Bu proseste alkali tuzları ilave edilmez ya da üretilmez. Sonuç olarak, Penniman-Zohp prosesinden kaynaklanan atık sular, çökeltme işleminden kaynaklanan atık sudan daha az miktarda tuz içerirler.

Penniman-Zohp prosesi ve ayrıca çökeltme prosesi ile ilgili olarak, atık su arıtımı bir oksidasyon adımından - oksijenle havalandırma yapılarak demirin (II) demire (III) dönüştürülmesi için - ve bunu izleyen bir çökeltme/topaklaştırma adımından (gerekmesi halinde çökeltme kimyasalları olarak bir baz ve soda eklenerek) meydana gelmektedir. Bazı durumlarda atık suya köpük giderici madde ve/veya topaklaştırıcı ilave edilir.

Demir (II) içeriği, tepkime adımının ardından gelen nötralizasyon aşamasında da azaltılabilir: demir (III) oksit üretilmesi için bir alkali çözelti ve oksijen/hava demir (II) ile tepkimeye girer.

6.1.2.4.2 Laux prosesi

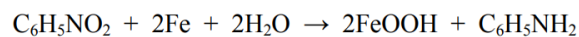
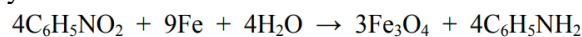
Demir oksit pigmentlerinin üretimindeki diğer bir sulu oksidasyon prosesi Laux prosesidir ve Şekil 6.6'da sunulmaktadır. Demir (II) klorür veya alüminyum klorür çözeltileri, sülfürik asit ve fosforik asit (katalizör görevi gören) eklenmesi yoluyla Laux, uygunsuz demir oksit kalıntılarının önüne geçilmesi ve yüksek renk dayanımına sahip yüksek kalitede demir oksit pigmentlerinin elde edilmesi amacıyla daha önceki anilin prosesini modifiye etmiştir (aromatik nitro bileşiklerin metalik demir ile indirgenmesi). Fe_3O_4 pigmentleri doğrudan kullanılabilecekleri gibi, kalsinasyon yoluyla yüksek kaliteye sahip kırmızı pigmentlere $\text{h-Fe}_2\text{O}_3$ de dönüştürülebilirler. Alüminyum klorür ilavesi (demir (II) klorür yerine) yüksek kaliteye sahip h-FeOOH sarı pigmentlerin oluşumuna yol açar. Daha fazla demir (II) veya alüminyum klorür çözeltisinin ve fosforik asidin eklenmesi ile birlikte, demir oksit pigmentlerinin özellikleri modifiye edilebilir.



Şekil 6.6: Laux prosesi ile demir oksit pigmentlerinin üretimi

Laux işlemindeki ham demir malzemeler, esasen neredeyse hiç yağ ve gres içermemek zorunda olan demir döküm veya demir dövme işleminin artıklarıdır. Demir partikülünün boyutu, metalürjik durumu ve demir ve nitrobenzen (veya başka bir nitro bileşiğin) eklenme oranı ortaya çıkan pigmentlerin kalitesini tayin eder. Demir (II) klorür çözeltileri, diğer kaynakların yanı sıra çelik boyama fabrikalarından gelmektedir.

Fe₃O₄ siyah pigmentlerinin ve h-FeOOH sarı pigmentlerin üretimi için kimyasal tepkime denklemleri sırasıyla şöyledir:



Bazların mevcut olmadığı durumda siyah pigmentler (Fe_3O_4) ve sarı pigmentler (h-FeOOH) oluşur ve oksidasyon maddesi olarak nitrobenzen ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$) kullanılır. Tepkimenin sonunda, anilinin ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) büyük bölümü yoğunlaşma ile ayrılır ve artık kısım buharlı damıtma ile damıtılır. Hidrojen ve eser miktarda anilin içeren yoğunlaştırıcıdan çıkan atık gaz, yanma için elektrik santraline yönlendirilir.

Reaktördeki pigment, FeCl_2 'nin yanı sıra artık demir de içeren bir macundur. Fazla demir yongaları bir klasifikatörde pigmentten ayrıştırılır. Çimento/çelik sanayiinde yeniden kullanılabilirler veya bertaraf edilmeleri gerekebilir. Demirin ayrıştırılmasından sonra, pigment macunu yıkanır ve tuzlardan arı olarak koyultucu ve ardından döner vakum filtrelerine gönderilir. Koyultuculardan gelen ve anilin içeren süzüntüler merkezi atık su arıtma tesisine gönderiliyorken, filtrasyondan gelen yıkama suyu merkezi atık su çökeltme tesisine yönlendirilir.

Elde edilmek istenen ürüne bağlı olarak, pigment macunu daha sonra kurutulur ve öğütülür (siyah veya sarı pigmentler) veya döner fırında kalsine edilir ve öğütülür (kırmızı pigmentler). Kurutucudan ve döner fırından gelen atık gaz, toplam toz ayrıştırması için siklonlardan geçirildikten sonra elektrostatik çöktürücülere yönlendirilir.

6.1.2.5 Krom (III) oksit pigmentleri

Almanya'da bulunan bir fabrikada krom oksitler katı hal prosesinde üretilmektedir. İmalat prosesi ve müteakip pigment hazırlaması prosesleri Şekil 6.7'de verilmektedir.

Bu katı hal prosesinde, sodyum dikromat ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), bileşenlerin yoğun bir şekilde karıştırılması ve ardından 800 ila 1000 °C'de döner diskli fırında gerçekleştirilen kalsinasyon işlemi yoluyla kükürt ile indirgenir.



Kalsinasyonun yan ürünü sodyum sülfattır. Tepkimenin sonucunda SO_2 emisyonları açığa çıkar.

Tepkimenin ardından suda çözünebilir tuzlar yıkama-filtreleme ile ayrıştırılır. Ürün daha sonra kurutulur, öğütülür ve son olarak nakliye için ambalajlanır.

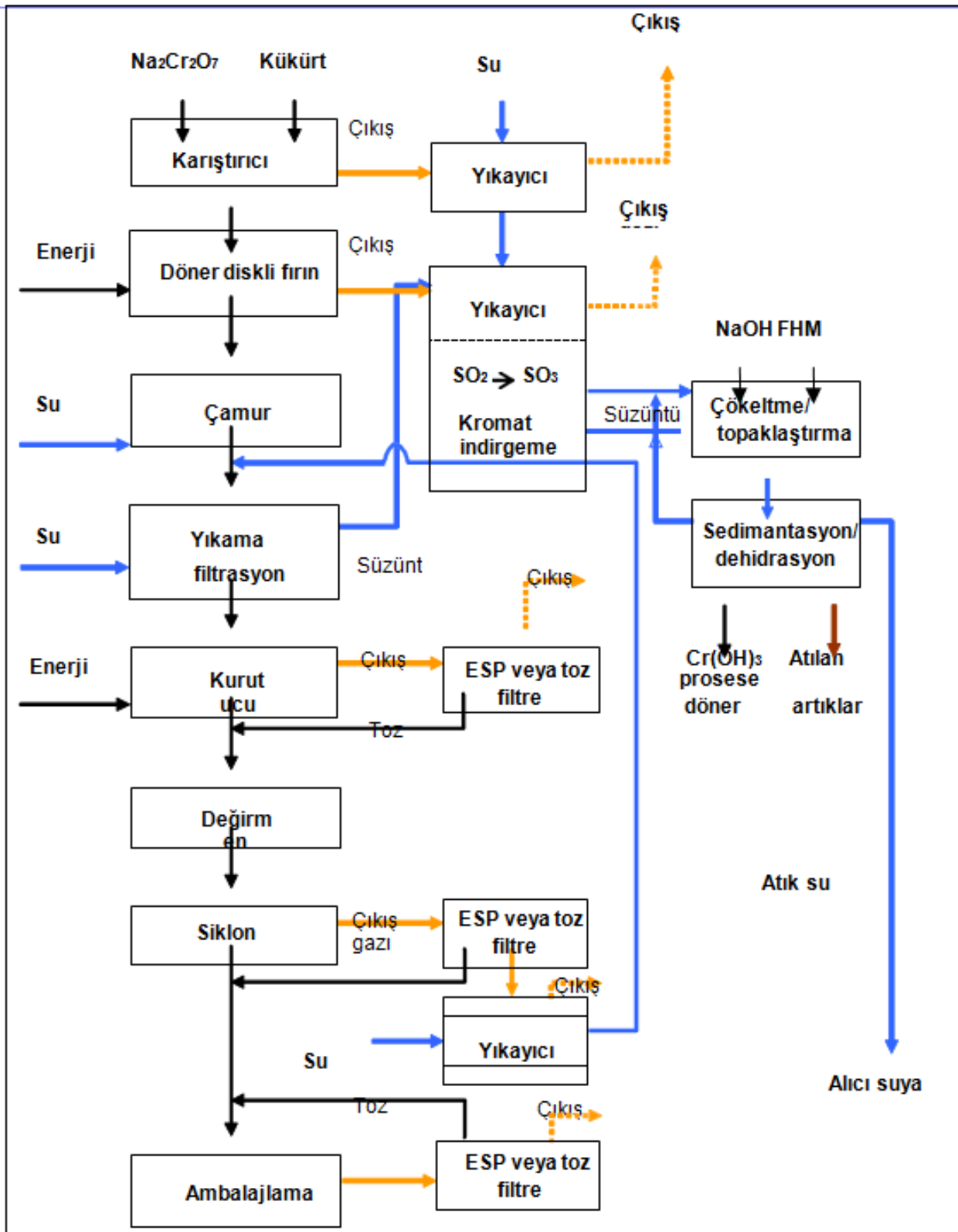
Sodyum dikromat hammaddesi, sodyum kromat ile birlikte ve öğütülmüş krom cevheri ve soda külünün karıştırıldığı (kireç ve/veya yıkanmış kalsin de bazen ilave edilir), oksitleyici bir atmosferde kavrulduğu ve zayıf kromat çözeltisi veya su ile süzüldeği bir proseste üretilir. Bu işlemlerden elde edilen katışık sodyum kromat ayrıca nötrale edilir, filtrelenir ve sodyum dikromata dönüştürülür.

6.1.2.5.1 Atık gaz arıtma

Başlıca atık gaz emisyonu kaynakları; karıştırma adımı, döner diskli fırın, kurutma adımı ve ürünün öğütülmesidir. Karışımından kaynaklanan toz yüklü çıkış gazı, bir yıkayıcı tarafından saflaştırılır ve bu işlem ise atık gazdan ayrıştırılan kirleticilerle yüklü atık suyu açığa çıkarır.

Döner diskli fırından çıkan atık gaz esas olarak toz, ağır metaller ve kükürt dioksit yüküdür. Atık gazın toplam toz içeriği bir yıkayıcıda giderilir ve burada kullanılan azaltım suyu önceki yıkayıcıda sarf edilmiş olan sudur (bkz. 6.7). SO_2 oksitlenerek SO_3 halini alır ve SO_3 su ilavesi yoluyla %10-20 sülfürik aside dönüştürülür. Ortaya çıkan yıkama sıvısı, kromatın indirgenmesinden önce atık suyun asitlendirilmesinde kullanılır.

Kurutucudan ve öğütme prosesinden kaynaklanan atık gaz akışları, yukarıda açıklandığı gibi ayrıştırma amacıyla çıkış gazı arıtımı sürecinde artırlar.



Şekil 6.7: Krom (III) oksit pigmentlerin üretimi

6.1.2.5.2 Atık su arıtma

Başlıca atık su akışları ve bunların bileşimleri Tablo 6.5'te özetlenmektedir.

Proses adımı	Pissu kaynağı	Kirleticiler
Karıştırma	Çıkış gazı yıkayıcısından gelen yıkama suyu	Sodyum dikromat
Ürün yıkama	Yıkama suyu	Sodyum sülfat Sodyum dikromat Askıdaki pigmentler
Karıştırma/öğütme, ambalajlama	Durulama suyu	Askıdaki pigmentler

Tablo 6.5: Krom (III) oksit pigmentlerin üretimi ile ilgili ana atık su akışları

Krom (VI) atık sudan ayrıştırılmalıdır. Dolayısıyla, tepkimeye girmemiş olan sodyum dikromat, kükürt dioksit veya sodyum hidrojen sülfat ilavesiyle ilk olarak krom (III)'e indirgenir. Tam bir tepkimenin sağlanması için indirgeme maddesi biraz fazla miktarda dozlanır. Bu durumda ise, atık suda sülfat yükü ve KOİ oluşur. Kromat indirgemesi hafif asidik koşullarda gerçekleştirilir. Gereken pH değerinin elde edilmesi için kalsinasyonun atık gaz artımında açığa çıkan sülfürik asit eklenir.

Kromat indirgemesinin ardından, krom (III), topaklaştırma maddeleri (FHM) eklenerek bir sodyum bazı ile krom hidroksit halinde çökeltir. Toru, mekanik olarak dehidre edilir ve prosese geri dönüştürülür.

Krom (III) oksit pigmenti üretiminden kaynaklanan toplam atık su, diğer atık su akışları ile birlikte çökeltme adımında tekrar saflaştırılır ve ardından alıcı suya deşarj edilir. Spesifik su talebi, üretilen pigmentlerin yaklaşık 60 m³/tonu düzeyindedir.

6.1.2.5.3 Atık

Kromat indirgemesini izleyen çökeltme işleminden elde edilen krom hidroksitler geri kazanılır ve prosese geri dönüştürülür. Çökeltme adımından kaynaklanan diğer artıklar uygun bir bertaraf sahasına boşaltılmalıdır.

6.1.2.6 Kompleks İnorganik Renkli (CIC) pigmentler

Kompleks inorganik renkli pigmentlerin üretimi Şekil 6.8'deki akış çizgesinde verilmektedir.

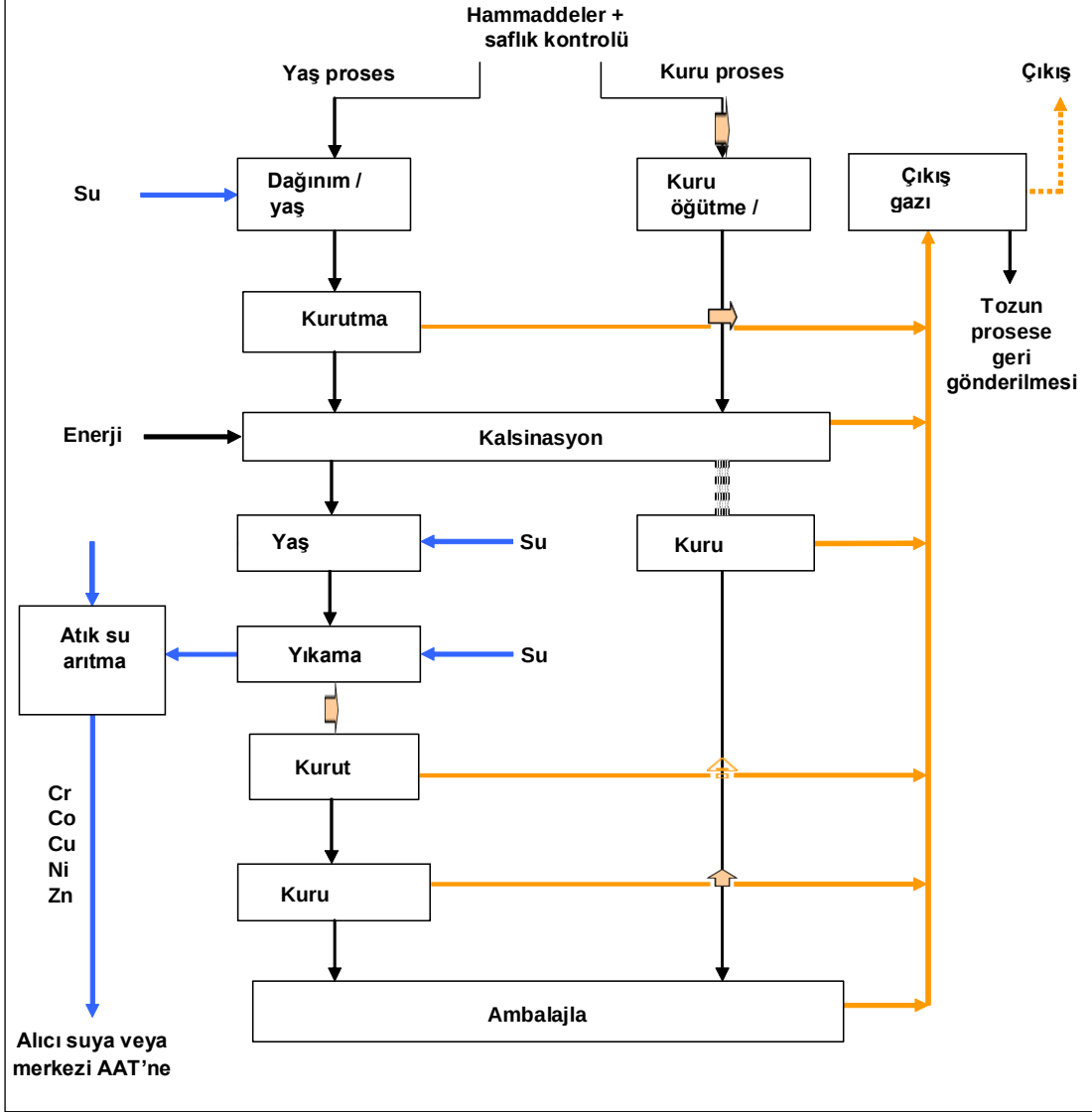
Rutil ve spinel pigmentlerinin üretim prosesi, 800 ila 1400 °C arasındaki sıcaklıklarda ince metal oksitlerin, hidroksitlerin veya karbonatların tepkimesi ile gerçekleştirilir. Tepkime prosesi, ince bir şekilde dağılan tepkime malzemelerinin seçilmesi yoluyla hızlandırılır. CIC pigmentlerinin üretimindeki başlangıç maddeleri tartılır, iyice karıştırılır ve döner veya tünel fırında (sürekli) ya da kamara tipi fırında (süreksiz olarak) kalsine edilir. Kalsinasyon prosesinin ardından ortaya çıkan cürufun bazı durumlarda yoğun yağ yıkama ile saflaştırılması ve bunun ardından kurutulması ve gerekmesi halinde tekrar öğütülmesi gerekebilmektedir.

6.1.2.6.1 Atık gaz arıtma

Rutil pigmentlerin üretiminde, kimyasal olarak bağlı sülfürik asit içeren reaktif anataza veya titanyum dioksit hidrolizatına gerek duyulur. Antimonun oksidasyonu için, kalsinasyon prosesine hava verilir. Yanma prosesinden kaynaklanan atık gaz, partikül ayırıcılar ve diğer çıkış gazı arıtmaları ile hammadde toz partiküllerinden ve diğer gazlardan (ör. SO₂, NO_x) arındırılır. Geri kazanılan toz çoğunlukla prosese geri dönüştürülebilmektedir. Zirkonyum silikat pigmentlerinin sentezinden açığa çıkan gazlarda bulunan florür, kireçli yıkama ile giderilebilmektedir.

6.1.2.6.2 Atık su arıtma

Üretim prosesinden kaynaklanan atık sularda yer alan kirleticilerin hacmi ve içeriği, üretilen pigmentlere bağlıdır. Pissular, çözülmüş nötr tuzları ve askıda katı maddeleri (oksitler ve pigmentler) içerir. Askıda katı maddeler topaklaştırma ile arıtılır ve atık sudan ayrıştırılır. Katı artıklar, pigment ürününün tonu başına oldukça küçük düzeydedir (bkz. aşağıdaki Kısım 6.1.3.1.3).



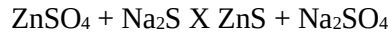
Şekil 6.8: Kompleks İnorganik Renkli (CIC) pigmentlerin üretimi

6.1.2.7 Çinko sülfür, baryum sülfat ve litopon pigmentleri

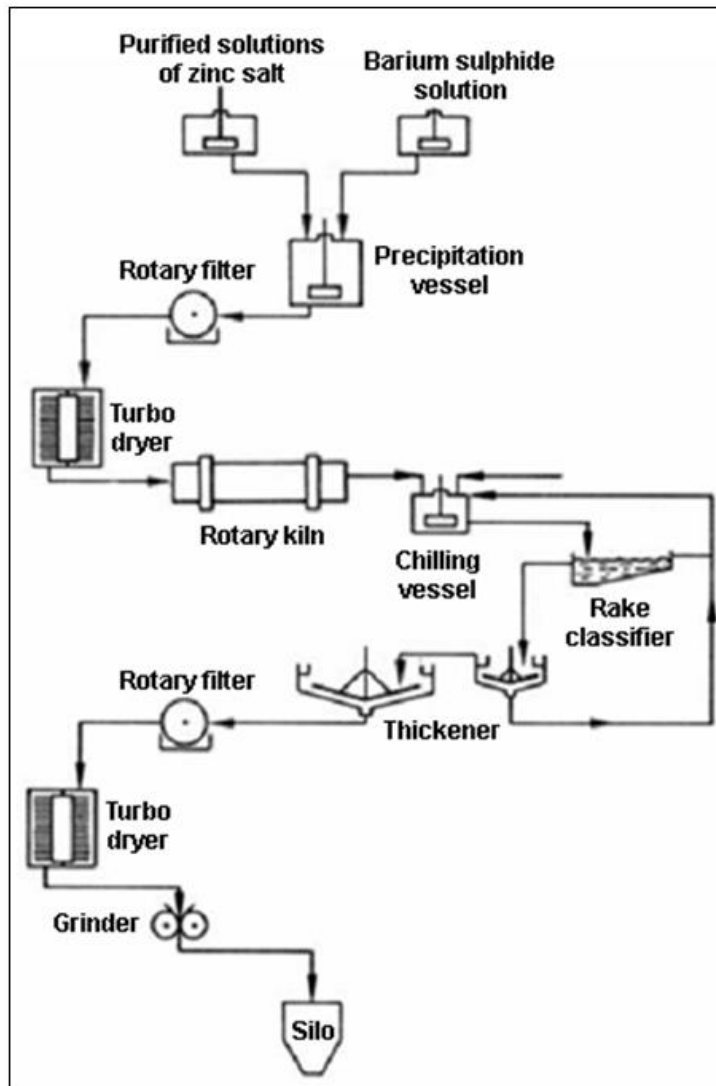
6.1.2.7.1 Çinko sülfür ve litopon pigmentleri

Çinko sülfür ve litopon (baryum sülfat ve çinko sülfür karışımından oluşan) pigmentlerinin üretiminde kullanılan prosesler, baryum sülfat pigmentlerinin üretiminde kullanılan prosesler ile oldukça fazla benzerlik içerirler ve bunlarla yakından bağlantılıdır (baryum sülfat çökeltmesinin sodyum sülfid yan ürünü çinko sülfür çökeltmesinde kullanılır). Ayrıca, atık su arıtma alanında da yakın bir bağlantı vardır. Litopon pigmentlerin üretimine ait akış çizgesi Şekil 6.9'da verilmektedir.

Çinko sülfür pigmentleri, aşağıdaki denkleme uygun olarak çinko sülfattan ve sodyum sülfitten üretilirler:



Litopon ise, çinko sülfatın baryum sülfid ile çökeltilmesi yoluyla üretilir:



Şekil 6.9: Litopon pigmentlerin üretimine ait akış çizgesi [1, Ullmann, 2001]

Çinko sülfür ve litopon pigmentlerinin üretimi ile ilgili olarak, başka şirketlerden alınan ham çinko çözeltileri (çinko süzüntüleri) kullanılır.

Çinkonun kaynağı, bir dökümhaneden gelen çinko oksit, çinko cüruf veya döküntüleri, sıcak daldırma galvanizleme işleminden kaynaklanan amonyum klorür cürufu veya galvanizleme tesislerinde açığa çıkan paklama çözeltileri gibi sıvı atıklar olabilir. Çinko sülfat çözeltilerinin ana kaynağı elektroliz ve çinko hurdası ve çinko oksit üretimidir [1, Ullmann, 2001].

İçeriğinde safsızlıkların bulunduğu çinko tuzları çözeltilerinin saflaştırılması gerekir. Saflaştırmanın ilk adımı klorlamadır. Demir ve manganez oksit-hidroksitler olarak ve kobalt, nikel ve kadmiyum ise hidroksitler olarak çökeltirilir. Daha sonra, bu çözeltiler 80 °C’de çinko tozu ile karıştırılır (tavlama). Çinkodan daha asil olan tüm elementler (ör. kadmiyum, nikel, kobalt, bakır) neredeyse tamamen çökeliyorken, çinko bir çözeltiliye dönüşür. Çinko çamuru süzülür ve asal metal bileşenlerinin geri kazanılması için bakır izabe fırınına alınır (ikinci saflaştırma aşaması). Ardından, saflaştırılmış çinko sülfat çözeltisi, sodyum sülfid ile dönüştürülür, böylece çinko sülfür ve sodyum sülfat meydana gelir. Litopon durumunda, sodyum sülfür yerine baryum sülfür kullanılır. Uygulanan sodyum sülfür; baryum sülfür ve sodyum sülfattan yapılan baryum sülfat üretiminin bir yan ürünüdür.

Çinko sülfür pigmentlerinin ve litoponun diğer hazırlanma işlemleri de aynıdır. Gerekli pigment özelliklerinin elde edilmesi amacıyla, çökeltilebilir ürün süzülür, kurutulur ve kalsine edilir.

Sıcak ürün daha sonra suda soğutulur, tortu haline getirilir, kurutulur, öğütülür ve nakliye için ambalajlanır.

6.1.2.7.1.1 Atık gaz arıtma

En önemli atık gaz kaynakları termal işlemlerden dolayı ortaya çıkanlardır: pigmentlerin kurutulması ve kalsine edilmesi. Her iki proses de tozun, ağır metallerin ve kükürt dioksitin emisyon kaynaklarıdır.

Atık gazlar iki adımlı gaz temizleme sisteminde saflaştırılır. Birinci adımda toz su ile yıkanır; pigment sedimantasyon ile geri kazanılır ve üretime geri dönüştürülür. İkinci adımda, kükürt dioksit çinko oksit süspansiyonu ile tepkimeye girer ve çinko sülfat üretimi için başlangıç malzemesi olarak yeniden kullanılan çinko sülfid çözeltisi elde edilir.

6.1.2.7.1.2 Katı yan ürünler

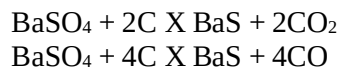
Çinko süzüntüsünün ilk saflaştırma adımından çökelen demir ve manganezi içeren katılar harici olarak geri dönüştürülürler.

Tavlamna sırasında oluşan metal çamurları çinko izabe tesislerine gönderilir.

6.1.2.7.2 Çöktürülmüş baryum sülfat pigmentleri

Başlangıç maddeleri, baryum sülfat içeriği %90’dan daha yüksek olan doğal baritlerdir.

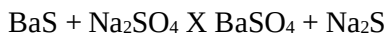
Kok ile tepkimeye sokulan baritler suda çözünabilen baryum sülfüre indirgenirler.



Ortaya çıkan yan ürünler karbondioksit ve kükürt dioksittir. Tepkimeye az miktarda oksijen fazlalığı olduğu için karbon monoksit kolayca karbon dioksit'e dönüştürülür.

Baryum sülfür suda süzülür ve ayırıştırma ve filtrasyon yoluyla saflaştırılır.

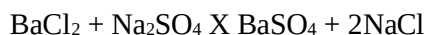
En büyük baryum sülfat miktarı, baryum sülfürün sodyum sülfat ile çökeltilmesi yoluyla elde edilir:



Sodyum sülfür yan ürünü farklı şekillerde kullanılabilir: deri sanayiinde kıl giderme maddesi olarak yoğunlaştırılabilir ve kullanılabilir veya inorganik ve organik sülfürlerin üretimi için ara madde olarak kullanılabilir. Bazı durumlarda hidrojen sülfüre dönüştürülür ve kükürt üretimi için Claus prosesinde kullanılır.

Almanya'da bulunan bir fabrikada, sodyum sülfür çinko sülfür çökeltmesinde yoğun olarak kullanılmaktadır. Fazla miktarlar, yakındaki bir sülfürik asit tesisinde sülfürik aside dönüştürülen hidrojen sülfür haline getirilmektedir.

Özel baryum sülfat genellikle baryum klorürün sodyum sülfat ile olan tepkimesiyle üretilir:



Baryum klorür, baryum sülfürün hidroklorik asit ile olan tepkimesinden açığa çıkar. Üretilen hidrojen sülfür de sülfürik aside dönüştürülür.

Çöktürülmüş baryum sülfat daha sonra filtrasyon veya ayırıştırma yoluyla izole edilir, suyla yoğun yıkama yapılarak saflaştırılır, kurutulur ve öğütülür.

Farklı uygulamalara göre, kurutmadan önce veya sonra inorganik ve organik arıtma gerekmektedir.

6.1.2.7.2.1 Atık gaz arıtma

Baryum sülfür üretiminden kaynaklanan atık gazlar toz, ağır metaller ve kükürt dioksit içerir.

Toz ve ağır metaller elektrostatik çöktürücüler ile uzaklaştırılır. Sachtleben fabrikasında, kükürt dioksit giderimi iki aşamalı bir tepkimeyle gerçekleştirilmektedir: birinci olarak kükürt dioksit soğuk poliglikolik eter içinde soğutulur ve ikincisi olarak atık gaz yüksek sıcaklıklarda desorbe edilir ve böylece sülfürik asit üretimi gerçekleşir.

Baryum sülfat kurutma prosesinden açığa çıkan atık gaz, yalnızca suyla yıkanan ve üretim prosesine geri dönüştürülen toz içerir.

6.1.2.7.2.2 Katı artıklar

Baryum sülfür özütleme ve saflaştırma işlemlerinden kalan katı artıkların miktarı önemli ölçüde kullanılan doğal baritlerin kalitesine bağlıdır. Katı artıklar, çözünmeyen baryum bileşikleri, silika ve karbon içerir. Bunlar susuzlaştırılır ve katı atık depolama sahasına gönderilir.

6.1.2.7.3 Atık su arıtma

Çinko sülfür ve baryum sülfat pigmentlerin üretimi entegre bir prosestir ve atık su artımı ile yakından ilişkilidir.

Çinko sülfür pigmentlerinin üretiminden kaynaklanan çinko tuzlarını içeren atık suyun artırılmasında sodyum sülfür çözeltisi kullanılır. Baryum sülfat üretiminden kaynaklanan sülfiti içeren atık suyun artırılmasında çinko tuzu çözeltisi kullanılır.

Her iki durumda da, çözünmeyen çinko sülfür çökelir ve üretim prosesine geri dönüştürülür.

Çözünen baryum tuzu ise, sodyum sülfat ile çökeltilir ve üretim sürecine geri dönüştürülür.

Prosesten kaynaklanan tüm katılar üretime geri dönüştürüldüğü için, atık su arıtımı işlemi hiçbir katı atık açığa çıkmaksızın gerçekleşir.

Çinko sülfür, litopon ve baryum sülfat pigmentlerin üretimi ile ilgili olarak, farklı atık su kaynakları sahip oldukları başlıca kirleticiler ile birlikte Tablo 6.6'da listelenmektedir.

Proses adımı	Atık su türü	Kirleticiler
Ön ürünlerin süzdürülmesi	Süzüntü suyu	sodyum klorür, Sodyum sülfat Askıdaki pigmentler
Ön ürünlerin kurutulması	Çıkış gazı yıkama suyu	Askıdaki katılar
Termik proses	Çıkış gazı yıkama suyu	Askıdaki pigmentler Sülfid
Mamul ürünlerin yıkanması ve süzdürülmesi	Süzüntü suyu	Çözünmüş çinko Askıdaki pigmentler
Mamul ürünlerin kurutulması	Çıkış gazı yıkama suyu	Askıdaki pigmentler
Üretim hatlarının saflaştırılması	Durulama ve saflaştırma suyu	Askıdaki pigmentler

Tablo 6.6: Çinko sülfür, litopon ve baryum sülfat pigmentlerin üretiminde oluşan atık su kaynakları

6.1.3 Tüketim ve emisyon düzeyleri**6.1.3.1 Ham maddeler, yardımcı kimyasallar, enerji ve su tüketimi****6.1.3.1.1 Enerji tüketimi**

Enerji tüketimi, yararlanılan kimyasal prosese, kullanılan teknolojiye, piyasa gereksinimlerine ve temiz enerji kaynağı olarak doğal gaz gibi enerji kaynaklarının kullanılabilirliğine bağlıdır.

SIC pigmentlerinin üretimindeki enerji tüketiminin örnekleri Tablo 6.7’de verilmektedir.

Örnek fabrikalar	Üretilen pigment türü	Elektrik tüketimi	Isı tüketimi	Başlıca enerji kullanımı kaynağı/kaynakları
		Pigmentlere MWh/yıl/t	Pigmentlerde MWh/yıl/t	
F ₁	• Çinko sülfür	5,74		• Elektrikli fırında kalsinasyon • Kurutma
G ₁	• Stronsiyum alüminatlar	39,07		• Elektrikli fırında kalsinasyon • Bilyalı değirmende öğütme • Standart elek ile eleme
H ₂	• CIC	1	6,54	• Aralıklı çalışan fırında kalsinasyon • Kurutma
¹ TÇG yorumu ² TÇG yorumu				

Tablo 6.7: Avrupa’da SIC pigmentlerinin üretildiği çeşitli tesislerdeki enerji tüketimi

6.1.3.1.2 Hava emisyonları

Avrupa’da yer alan çeşitli tesislerde arıtımın ardından çıkış gazında ölçülen kirleticilerin yoğunluk düzeyleri Tablo 6.8’de verilmektedir. Açıklanan düzeyler, günlük ortalama değerlere ve birkaç aydan bir yıla kadar zamana yayılan verilere dayanmaktadır.

Örnek fabrikalar	Üretilen pigmentlerin türü	Toplam toz	Cr	Florürler	Pb	NH ₃	NO _x	SO ₂	VOC'ler	Zn	Çıkış gazı kaynağı/kaynakları	Çıkış gazı arıtım(lar)ı ⁱ
A ₁	• Bizmut vanadat • Kurşun kromat	1,2	0,109		0,513						• Kurutma ^a • Öğütme ^b • Ürün elleçleme ^b	^a • Yaş yıkama kulesi ^b • Kumaş filtreler
C ₁	• Demir oksit • Kurşun kromat • CIC	<3 ^b <1,5 ^b <1,5 ^b					<20 ^a	<16 ^a				^a • Yaş yıkama kuleleri ^b • Kumaş filtreler • Bertaraf edilen toz
D ₁	• Demir oksit ^a • Krom oksit ^b	<20 ^{4a} <5 ^{4b}					<100 ⁴				• Kurutma	^a • Kumaş filtreler ^a • ESP ^b • Kumaş filtreler
F ₂	• Çinko sülfür	50,78				0,16	0	0	0	11,75	• Ham madde tartımı ve karıştırılması ^b • Kalsinasyon ^a • Kurutma ^b	^a • Yaş yıkama kulesi (alkali) ^b • Kumaş filtre
G ₂	• Stronsiyum alüminatlar	2,2				0	0	0	56	0	• Ham madde tartımı ve karıştırılması ^b • Kalsinasyon ^b • Öğütme • Eleme ^b	^b • Kumaş filtre
H ₃	• CIC	2 – 4 ^{ab}		0,2 – 2 ^c			32 – 65				• Ham madde tartımı ve karıştırılması ^{ab} • Kalsinasyon ^{abc} • Çekme ^b • Kurutma ^b	^a • Siklon ^b • Kumaş filtre ^c • Kumaş filtre ve kireç şerbeti

Bu tabloda belirtilen değerler, mg/Nm³ cinsinden günlük ortalama değerlerdir.

¹ TÇG yorumları

² TÇG yorumu

³ TÇG yorumu

⁴ izinde belirtilen limit

ⁱ Atık su oluşumunun önlenmesi amacıyla atık gaz için kuru arıtma yöntemleri öncelenmektedir [39, Karschunke, 2004]

^a, ^b veya ^c tablonun son sütununda aynı satırda belirtilen çıkış gazı arıtım(lar)ına atıf yapar.

Tablo 6.8: Avrupa'da pigmentlerin üretildiği çeşitli tesislerde arıtımın ardından çıkış gazında ölçülen kirleticilerin yoğunluk düzeyleri

6.1.3.1.2.1 Demir oksit pigmentleri

Çökeltme ve Penniman Zoph proseslerinde, siklonlardan ve elektrostatik çöktürücülerden (veya kumaş filtrelerden) yararlanılarak toz ve ağır metal emisyonları en aza düşürülmektedir.

Laux prosesinde ise, reaktörde hidrojen üretilmektedir. Eser miktarda anilin yüküne sahip hidrojeni içeren çıkış gazı, merkezi bir elektrik santralinde yakılarak bertaraf edilir. Kurutucudan ve/veya kalsinasyon fırınından çıkan atık gaz esas olarak toz yüklüdür ve siklonlarda ve elektrostatik çöktürücülerde arıtılır.

6.1.3.1.2.2 CIC pigmentleri

Genel olarak, CIC pigmentlerinin üretiminden kaynaklanan toplam tozun giderilmesi için, uygun olan durumlarda kuru veya yarı-kuru asit gaz yıkama sistemi ile birlikte bir elektrostatik çöktürücü veya bir torba filtre kullanılır. Bu teknikler sayesinde elde edildiği bildirilen emisyon düzeyi $<1,5 - 30 \text{ mg/Nm}^3$ 'tür [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

NOX emisyonları ile ilgili maksimum değer, çıkış gazında bulunan O_2 yüzdesinde 400 mg/Nm^3 olarak kabul edilmektedir. Yukarıda belirtilen emisyon düzeyleri, tepe noktalarıdır ve pigment üretiminin çoğunlukla kesikli olması nedeniyle, tüm kalsinasyon prosesi boyunca gerçekleşen ortalama düzeyi temsil etmezler.

Florür (ilgili olduğunda) ile ilgili maksimum değerler yaklaşık 5 mg/Nm^3 'tür.

SO_2 ile ilgili maksimum değer, yakıt olarak doğal gazın kullandığı durumda çıkış gazında bulunan O_2 yüzdesinde 500 mg/Nm^3 'tür.

6.1.3.1.3 Su tüketim ve emisyonu

Avrupa'da pigmentlerin üretildiği çeşitli tesislerde atık su arıtımında kullanılan teknikler Tablo 6.9'da verilmektedir.

Avrupa'da yer alan çeşitli tesislerde arıtımın ardından atık suda ölçülen kirleticilerin yoğunluk düzeyleri Tablo 6.10'da verilmektedir.

AAT'nin harici bir şirket tarafından işletildiği durumlarda, işletmeci müşterilerine (ör. SIC üreticisi) kendi yüklerine göre (örneğin KOİ, N, P) ücretlendirme yapar - şartlar hizmet sağlayıcının sözleşmesinde belirlenir. Bu durum, AAT'ne gelen atık suların hassas bir şekilde izlenmesini gerektirir ve atık su arıtımının etkin içimde gerçekleştirilmesini sağlar.

Örnek fabrikalar ve üretilen pigmentlerin türü		Atık su kaynağı/kaynakları	Atık su arıtım(lar)ı
A ₁	• Bizmut vanadat • Kurşun kromat	• Pigmentlerin çökeltilmesi • Pigmentlerin yıkanması • Çıkış gazlarının yıkanması	• Çökeltme, topaklaştırma, sedimentasyon, kum filtrasyonu • Kumaş kartuşlarla ilave atık su filtrasyonu ($\leq 50 \mu\text{m}$) • Belediye AAT'nde son biyolojik arıtma • Çamurun filtre presisi ile susuzlaştırılması ve tehlikeli atık olarak bertarafı
C ₁	• Kurşun kromat • Bizmut vanadat • Seramik pigmentler	• Çözünme, pigmentlerin/malzemelerin oksidasyonu gibi ıslak veya sıcak proses adımlarında gerçekleştirilen havayla temizleme • Ana çözelti • Pigmentlerin yıkanması • Kap ve zeminlerin temizlenmesi	<u>Yüksek yüke sahip akışların ön arıtımı (Pb, Sb):</u> • Debi dengelemesi • Çökeltme, topaklaştırma, sedimentasyon • Çamurun filtre presisi ile susuzlaştırılması • Ön arıtmadan gelen atık su genel atık su arıtmasının nötralizasyon adımına yönlendirilir <u>Genel atık su arıtması:</u> • Debi dengelemesi • İndirgeme • Nötralizasyon (çok aşamalı) • Çökeltme/topaklaştırma • Sedimentasyon • Filtrasyon • Çamur filtre presinde susuzlaştırılır ve bertaraf edilir • Susuzlaştırmadan gelen süzüntü veya ters yıkamadan gelen konsantre nötralizasyona geri gönderilir <u>Bizmut vanadat (350 kg/t) ve kurşun kromat (90 kg/t) üretiminden genel nitrat yüklü akışlar için Biyolojik arıtma (nitrat giderme):</u> • Aktif çamurun kontaminasyonunu önlemek için nitrat giderme öncesinde bazı metallerin uzaklaştırılması gereklidir • Karbon nütrient kaynakları olarak metanol, etanol veya şeker çözeltileri kullanılır • Debi dengelemesi • Birinci tepkime aşaması • İkinci tepkime aşaması • Ayırıştırma (çamur, birinci tepkime tankına geri gönderilir)
C ₁	• Demir oksit • Kurşun kromat • CIC		• Pissu belediye atık su arıtma tesisine deşarj edilir • Atık su arıtımından gelen demir oksitli çamur prosese geri dönüştürülür

D ¹	• Demir oksit • Krom oksit	• Filtrasyon • Kap ve zeminlerin temizlenmesi	<u>Yüksek yüke sahip akışların ön arıtımı ($Cr_{total} > 10$ mg/l):</u> • Debi dengelemesi • Cr(VI)'nın sülfid ile Cr(III)'e indirgenmesi • Çökeltme • Topaklaştırma • Ayırıştırma • Debi dengelemesi • Ön arıtmadan geçirilen atık su ve $Cr_{total} < 10$ mg/l içeriğe (sadece küçük miktarlarda) sahip olan atık su doğrudan merkezi AAT'ne gönderilir. • Çökeltmeden elde edilen krom hidroksit prosese geri dönüştürülür • Şartnamede yer almayan ürünler ve filtrelerden/yıkama kulelerinden kaynaklanan toz da prosese geri dönüştürülür
F ve G ²	• Çinko sülfür • Stronsiyum alüminatlar	• Pigmentlerin yıkanması • Çıkış gazlarının yıkanması • Zeminlerin temizlenmesi	Stronsiyum alüminatların (G fabrikası) üretiminde açığa çıkan sıvı atıklar, çinko sülfür üretiminde (F fabrikası) oluşan sıvı atıklarla birlikte F fabrikasında bulunan AAT'de arıtılır. Aşağıdaki adımlar yürütülür: • Sedimentasyon • Çökeltme • Filtre presi • Nötralizasyon Bu arıtma işleminin ardından, sıvı atıklar nihai arıtma için belediye AAT'ne aktarılacak oldukları bir belediye drenaj sistemine deşarj edilirler.
H ³	CIC	• Pigmentlerin yıkanması^a • Yaş çekme^b Zemin ve tesisatın temizlenmesi^c	^a • Buharlaştırma/yoğunlaştırma ^{bc} • Sedimentasyon ^{bc} • Çökeltme
¹ TÇG yorumları; ² TÇG yorumları; ³ TÇG yorumları ^a, ^b veya ^c tablonun son sütununda aynı satırda belirtilen atık su arıtım(lar)ına atıf yapar.			

Tablo 6.9: Avrupa'da pigmentlerin üretildiği çeşitli tesislerde atık su arıtımında kullanılan teknikler

Örnek fabrika	Arıtılan atık suyun hacmi	Alıcı suya deşarj türü	BOİ ₅	KOİ	TOC	TSS	Al	Cd	Klorürler	Cr _{total}	Co	Cu	NO ₃ -N	Pb	Sb	SO ₄ ²⁻			Zn
	m ³ /t ⁱ	I: dolaylı D: doğrudan	g/t ⁱ (mg/l)	g/t ⁱ (mg/l)	g/t ⁱ (mg/l)	g/t ⁱ (mg/l)	g/t ⁱ (mg/l)	g/t ⁱ (mg/l)	g/t ⁱ (mg/l)	g/t ⁱ (mg/l)	g/t ⁱ (mg/l)	g/t ⁱ (mg/l)	g/t ⁱ (mg/l)	g/t ⁱ (mg/l)	g/t ⁱ (mg/l)	g/t ⁱ (mg/l)			g/t ⁱ (mg/l)
A _{1a}	27	I								² (0,1)				¹⁵ (0,5)		40 (2000)			
B _{1b}	100	D	(30)	(100)				50		5 – 10			40000 – 80000 (300 – 680)	20 – 40	400 – 500				
C ₁		I								(0,08)	(0,07)	(<0,01)		(0,05)		(6)			(0,13)
E ₁		D								(1 – 2,5) ^c 0,03 – 0,05 ^e									
F ve G ²	18,37	I				4586 – 93557 (250 – 5100)	0 – 107 (0 – 5,8)	(<0,01)	366 – 47695 (20 – 2600)	(<0,05)		0 – 1,47 (0 – 0,08)	0 – 160 (0 – 9,8)	(<0,05)		1687 – 9723 (92 – 530)			1,47 – 8,44 (0,08 – 0,46)
H ³																			

Tabloda belirtilen değerler, yıllık ortalama değerlerdir. Bi, V, W meydana geldiğinde, bunlar 1 mg/l'nin altındaki değerlere minimize edilirler.

¹ TÇG yorumları; ² TÇG yorumları, parametreler yılda dört kez ölçülmektedir; ³ TÇG yorumları; ⁴ Mamul pigment ürünlerinin; ^a Nihai biyolojik artırmanın öncesinde, ancak arıtmanın sonrasındaki deşarj (spesifik yük, yoğunluk); ^b Kurşun kromat için çamurun geri dönüştürülmesi uygun bir seçenek değildir. Atık su hacminin, atık gaz arıtımında kullanılan kuru filtreler ile indirgenmesi; ^c Ön arıtma sonrasında, ancak AAT öncesinde Cr_{total}; ^d Ön arıtma sonrasında, ancak AAT öncesinde Cr(VI)

Tablo 6.10: Avrupa'da pigmentlerin üretildiği çeşitli tesislerde arıtımın ardından atık suda ölçülen kirleticilerin yoğunluk düzeyleri

6.1.3.1.3.1 Demir oksit pigmentleri

Çökeltme ve Penniman-Zoph prosesleri

Demir oksit pigmentlerinin üretimindeki su talebinin ortalama değeri mamul ürünün 100 m³/t'u düzeyindedir. Bununla birlikte, saydam ve yüksek saflıktaki demir oksit pigmentlerinin üretimi bakımından, su talebi mamul ürünün 400 m³/t'u düzeyine yükselmektedir. Çökeltme prosesinde mamul ürünün tonu başına 100 m³ su bazındaki kirletici yükleri ile yoğunlukları Tablo 6.11'de özetlenmektedir.

Parametre	Yoğunluk	Mamul ürün başına kirletici yükü
Fe _{total}	<5 g/m ³	<0,5 kg
SO ₄ ²⁻	<16 kg/m ³	<1600 kg

Tablo 6.11: Demir oksit pigmentlerinin üretimi ile ilgili kirletici yükleri ve yoğunlukları

Laux prosesi

Laux prosesinde, demirin çözünmesi için yalnızca katalitik asit hacmi gerekmektedir. Aromatik nitro bileşiği ile Fe²⁺'nin Fe³⁺ olarak oksitlenme işlemi gerçekleşir. Çözünmeyen pigmentlerin oluşumuna bağlı olarak, demirin çözünmesini artırmak amacıyla yeniden kullanılabilen serbest asit üretilir. Asit talebi stokiyometrik hacimden çok daha düşüktür. Buna bağlı olarak, atık sudaki <40 kg/t sülfat yükü, çökeltme işlemi ile ilgili duruma kıyasla önemli ölçüde daha düşüktür. Ayrıca, atık sudaki demirin çökeltilmesi ile ilgili baz talebi önemli ölçüde daha düşüktür.

Mamul ürünün 3 kg/t miktarına kadar oluşan anilin yoğunlaşması nedeniyle, süzüntü çökeltmenin ardından biyolojik atık su arıtma tesisine yönlendirilir. Ayrıca, atık su amonyum yüklüdür ve bu suyun da biyolojik arıtma tesisinde arıtılması gerekir. Merkezi su arıtma tesisinden gelen atık su, katı maddelerin (mamul ürünün <0,2 kg/t'u oranında anilin) ayrıştırılmasından sonra deşarj edilir.

6.1.3.1.3.2 Krom (III) oksit pigmentleri

İnorganik İhtisas Kimyasalları

Spesifik su talebi, üretilen pigmentlerin yaklaşık 60 m³/tonu düzeyindedir. Maksimum sülfat yoğunluğu 1200 kg/t düzeyini aşmaz. Atık sudaki toplam krom yoğunluğu üretilen pigmentlerin <0,02 kg/t'u düzeyindedir.

6.1.3.1.3.3 CIC pigmentleri

Kompleks inorganik renkli pigmentlerinin üretimi, üretilen pigmentlerin 150 m³/t'u düzeyine kadar su gerektirmektedir. Atık su arıtımında, kurutulan katı atıkların ortalama değeri, üretilen pigmentlerin 40 kg/t'u düzeyindedir.

Almanya'nın raporladığı AAT çıkışındaki maksimum Co, Cr, Cu, Ni, Zn yoğunlukları, <1 mg/l olan Co hariç olacak şekilde ve diğer akışlarla karıştırılmadan önce 0,5 mg/l'dir. Çökeltme ve topaklaştırma (ör. kireç sütü, kostik soda) bu gerekliliklere uygunluk sağlanmasına yeterli olan yöntemlerdir.

6.1.3.1.3.4 Çinko sülfür, baryum sülfat ve litopon pigmentleri

Arıtılan atık suyun ortalama miktarı Tablo 6.12’de verilmektedir.

Üretilen pigmentler	Mamul ürün başına arıtılan atık su
Litopon	40 m ³
Çinko sülfür	95 m ³
Baryum sülfat	80 m ³ 'e kadar

Tablo 6.12: Çinko sülfür, baryum sülfat ve litopon pigmentlerinin üretiminde arıtılan atık suyun ortalama miktarı

Yukarıdaki rakamlar, mamul ürünlerin gerekli niteliklerine bağlı olarak değişebilmektedir.

Atık su, kirleticilerin Tablo 6.13’te belirtilen yoğunluğu ile karakterize edilmektedir.

Kirleticiler	Yoğunluk (mg/l)
Baryum	<2
Kadmiyum	<0,01
Sülfür	<1
Çinko	<2

Tablo 6.13: Çinko sülfür, baryum sülfat ve litopon pigmentlerinin üretiminden kaynaklanan atık suda bulunan kirleticiler

6.1.3.1.4 Yan ürünler ve atıklar

6.1.3.1.4.1 Demir oksit pigmentleri

Çökeltme ve Penniman-Zoph prosesleri

Atıkların büyük bölümü atık su arıtma tesisindeki sedimantasyon aşamasında açığa çıkmaktadır. Atık hacmi (esasen hidroksitli çamur), üretilen pigmentlerin tonu başına yaklaşık 20 ila 30 kg kuru malzemedir.

Artıkların prosese doğrudan geri dönüştürülememesi durumunda, birkaç olasılık göz önüne alınabilir:

- geri dönüştürme ve çimento sanayiinde kullanma
- kalsinasyon yoluyla demir kahverengisi pigmentlerine dönüştürme
- uygun biçimde bertaraf etme (ör. kontrollü atık depolaması)

6.1.3.1.4.2 Krom (III) oksit pigmentleri

Krom (III) oksit pigmentlerinin üretiminden kaynaklanan ana atık, kısmen geri dönüştürülebilen, başka sektörlere satılabilen veya kontrollü katı atık depolama sahasında bertaraf edilebilen krom hidroksittir. Atık miktarı, büyük oranda müşterilerin ihtiyaç duyduğu ürün kalitesine bağlıdır. Bertaraf edilen malzemelerle ilgili olarak bildirilen maksimum değerler, üretilen pigmentin 80 kg/t’udur.

Ham kromat malzemesinden kaynaklanan ambalaj malzemeleri (kağıt torbalar) %100 oranında termal olarak geri dönüştürülmektedir (yakılmaktadır): Boş kağıt torbaların, kağıt geri dönüşüm prosesine herhangi bir müdahalede bulunulmaksızın geri dönüştürülmelerini sağlayacak şekilde temizlenmeleri mümkün değildir. Kağıt torbalarda, geri dönüştürülen kağıda renk verecek olan renklendirici malzeme hala mevcuttur. Ambalaj malzemelerinin geri dönüştürülmemelerinin toksikolojik nedeni yoktur.

6.1.3.1.4.3 CIC pigmentleri

Yan ürünler üretime geri dönüştürülmektedir ve bunlar arasında örnek olarak kırık ateş killeri, ambalaj malzemeleri veya su arıtma işlemlerinden kaynaklanan atıklar da vardır ve üretilen pigmentin türüne ve kullanılan üretim prosesine göre değişirler. Mümkün olan durumlarda atık geri kazanımı sistemleri kullanılır.

6.1.3.1.5 Gürültü

Gerektiğinde proses ekipmanının kaplanması gibi teknik önlemler alınır.

6.1.3.1.6 Koku

Genel olarak, inorganik pigmentlerin üretiminde koku sorunu yoktur. Çinko sülfür ve baryum sülfat üretimi ile ilgili durumunda, tepkime, pH değeri açısından sıkı bir şekilde kontrol edilir ve böylece (kokulu) hidrojen sülfür oluşmaz.

6.1.4 MET tespitiinde göz önüne alınması gereken teknikler**6.1.4.1 Kanserojen olmayan hammaddelerin kullanılması****Tanım**

Şirket içi politika ile kanserojen hammaddelerin kullanılması yasaklanır.

Elde edilen çevresel yararlar

- kanserojen maddelerle yüklü atık su deşarjının önlenmesi
- iş sağlığı ve güvenliği

Çapraz-medya etkileri

- yok.

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Uygulamanın itici gücü

- iş sağlığı ve güvenliği

Örnek fabrikalar

- COLOROBIA, İtalya.

6.1.4.2 Sarı demir oksit pigmentlerin üretiminde Penniman-Zoph prosesi

[1, Ullmann, 2001]

Tanım

Penniman-Zoph prosesi, sarı demir oksit pigmentlerinin üretiminde en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Bu yöntem ile, yan ürünler olarak açığa çıkan nötr tuzların miktarını önemli ölçüde azaltılmaktadır. Hammaddeler demir (II) sülfat, sodyum hidroksit çözeltisi ve hurda demirdir. Eğer sülfat kayda değer miktarda tuz safsızlıkları içeriyorsa, bunlar kısmi çökeltme ile giderilmelidir. Demirde alaşım bileşikleri olmamalıdır. Proses, çoğunlukla iki aşamadan meydana gelir

Birinci aşamada, demir (II) sülfat, alkali (ör. sodyum hidroksit çözeltisi) ile 20 – 50 °C’de gerçekleştirilen havalandırma yoluyla çökeltilir ve çekirdekler hazırlanır. Koşullara bağlı olarak sarı, turuncu veya kırmızı çekirdekler elde edilebilir. Çekirdeklerden oluşan süspansiyon, hurda demir ile doldurulmuş ve su ile seyreltilmiş kaplara pompalanır. Bu noktada, çekirdeklerin yapısında demir oksit hidroksit veya oksit büyütülerek işlem tamamlanır. Çekirdeklerden oluşan süspansiyondaki artık demir (II) sülfat, 75 – 90 °C’deki hava ile püskürtmesi ile demir (III) sülfata dönüşecek şekilde oksitlenir. Demir (III) sülfat daha sonra FeOOH veya $\text{h-Fe}_2\text{O}_3$ oluşturacak şekilde hidrolize edilir. Serbest kalan sülfürik asit, aynı zamanda hava ile oksitlenen demir (II) sülfatı oluşturması için hurda demir ile tepkimeye girer. Tepkime süresi, seçilen koşullara ve elde edilmek istenen pigmente bağlı olarak yaklaşık iki gün ila birkaç hafta arasında değişebilir.

Tepkimeyi hızlandırmak için sıcaklık, buhar eklenmesi yoluyla 80 °C civarında sabit tutulur. Patlama riskini en aza düşürmek ve aynı zamanda ısı ve atık gaz emisyonlarını minimize etmek için hava miktarı kontrol edilmelidir. Bunun gerçekleştirilebilmesine yönelik çözümlerden birisi, tesisin suyun buhar basıncının reaktörün tavanını örtmeye yetecek kadar yüksek olduğu sıcaklığın üzerinde işletilmesidir.

Tepkimenin bitiminde, metalik safsızlıklar ve kaba partiküller elekler veya hidrosiklonlar ile katıdan uzaklaştırılır ve suda çözünen tuzlar ise yıkanarak giderilir. Kurutma işlemi, bantlı veya püskürtmeli kurutucular ile yerine getirilir ve öğütme için parçalayıcılar veya jet değirmenleri kullanılır.

Penniman-Zoph prosesinde üretilen demir oksit pigmentleri yumuşaktır, iyi nemlenme özelliğine sahiptir ve topaklaşma eğilimi çok düşüktür.

Uygun koşullar altında, Penniman-Zoph prosesi doğrudan kırmızı pigmentlerin üretilmesi için de kullanılabilir. Artık hurda demir ve kaba partiküller pigmentten uzaklaştırılır, kurutulur ve parçalayıcılar veya jet değirmenler kullanılarak öğütülür. Bu pigmentler eşsiz yumuşaklıktadır. Genellikle kalsinasyon yöntemiyle üretilen daha sert kırmızı pigmentlere kıyasla daha saf bir renge sahiptirler.

Elde edilen çevresel yararlar

Bu prosesin çökeltme prosesine göre sunduğu başlıca avantajı, gereken alkali ve demir (II) sülfat miktarının düşük olmasıdır. Bazılar sadece çekirdekleri oluşturmak için kullanılır ve başlangıçta gerekli olan görece az miktardaki demir (II) sülfat, demirin hidroliz ile serbest bırakılan sülfürik asit ile tepkimeye girerek çözünmesiyle sürekli olarak yenilenir. Dolayısıyla bu proses çevre dostu olarak görülmektedir.

Penniman-Zoph prosesinin çökeltme prosesine kıyasla sahip olduğu avantajı, yan ürünler olarak oluşan nötr tuzların (ör. Na_2SO_4 , NaCl) miktarını önemli ölçüde azaltmasıdır, zira demir (II) sülfat sulu ayrışımı-oksidasyonu ile üretilen sülfürik asit demir (II) sülfat üretmek için hurda demir ile tepkimeye girmektedir.

Referans literatür

[1, Ullmann, 2001]

6.1.4.3 Kireçli yıkama ile florür ve boron azaltımı**Tanım**

Bazı pigmentlerin (örneğin zirkon pigmentleri, zirkonyum silikat pigmentleri) üretiminin sonucunda fırınlardan gelen atık havada florürler (kalsinasyon prosesinde açığa çıkan) bulunur. Bunların azaltımını sağlamak amacıyla, fırının çürük gaz çıkışına mikro harmanlayıcılarda takılmaktadır. Söndürülmüş ve havalandırılmış olan kireç, mikro harmanlayıcılarda bulunan tepkime maddesidir ve fırının çürük gaz çıkışına yerleştirilmiş bir karıştırma Venturi borusu kullanılarak egzoz hava akışına karıştırılır. Sistemde harmanlanan söndürülmüş kireç, sadece Venturi borusu ile sağlanan 'karıştırma' sayesinde asidik dumanlarla tepkimeye girmekle kalmaz, aynı zamanda henüz nötralize edilmemiş ve oluşan tepken tabakasından geçmeye zorlanan gaz halindeki kirleticilerin (yani florürler) tutulmasına izin veren ince bir tabakayı oluşturan filtre manşonlarının dış yüzeyinde birikir. Söndürülmüş kireç borun azaltılmasına da yarar.

Elde edilen çevresel yararlar

- havaya yayılan florür ve bor emisyonlarının azaltılması

Çapraz-medya etkileri

- tepkime maddesinin (kireç) tüketimi

Operasyonel veriler

İtalya'daki COLOROBIA fabrikasındaki florür azaltım sisteminin verimliliği %90 ila 98 aralığındadır ve florür emisyon düzeyleri ise 0,2 ila 2 mg/Nm³ aralığındadır.

Uygulanabilirlik

Fırınlardan çıkan atık havada florür oluşturan pigmentlerin üretimine uygulanabilmektedir.

Uygulamanın itici gücü

- çevre yönetmelikleri.

Örnek fabrikalar

- COLOROBIA, İtalya.

6.1.4.4 Pigmentlerin yıkanması için buharlaştırma/yoğunlaştırma sisteminden gelen saf suyun kullanımı

Tanım

Atık su sisteminin buharlaştırma/yoğunlaştırma bölümünden gelen saf suyun kullanılması sayesinde saf suyun yüksek çözünürlük gücüne bağlı olarak pigmentlerin yıkanması için daha az miktarda su kullanılması mümkün olmaktadır.

Elde edilen çevresel yararlar

- pigmentlerin yıkanmasında daha az su tüketimi

Çapraz-medya etkileri

- yok.

Operasyonel veriler

- COLOROBRIA, İtalya'da üretilen her bir kg pigment için yaklaşık 6,5 litre su kullanılmaktadır.

Uygulamanın itici gücü

- çevre yönetmelikleri.

Örnek fabrikalar

- COLOROBRIA, İtalya.

6.1.4.5 Atık sudaki kromun giderilmesi

Tanım

Krom (III)'ün krom (VI) olarak okside edilmesi işlemi, alkali koşullarda yüksek sıcaklıklı kalsinasyondan yapılan pigment üretiminde gerçekleşmektedir.

Altı değerlikli ve üç değerlikli krom bileşikleri – krom (VI) ve krom (III) – sergiledikleri etkileri bakımından çok büyük farklılıklar göstermektedir. Krom (VI) bileşiklerinin oksijenin atılması sırasında krom (III)'e dönüşme yatkınlığı çok güçlüdür. Dolayısıyla, Krom (VI) bileşiklerinin biyolojik materyaller üzerinde güçlü oksitleme ve teknik etkisi vardır. Bunlar, insanlar ve hayvanlar için olduğu kadar bitkiler için de üç değerlikli krom bileşiklerine göre 1000 kattan daha fazla toksiktirler [10, ANFFECC/CERAMICOLOR/EPSON/VdMi, 1998].

Krom (VI) yüklü atık su çoğunlukla iki aşamalı bir proseste arıtılmaktadır.

İlk aşamada, sülfite (ör. demir (II) sülfat, kükürt dioksit, sodyum bisülfite, sodyum metabisülfite) kullanılarak bir indirgeme tepkimesiyle (bkz. Kısım 4.4.1.2.4) kromu (VI) krom (III) olarak değiştirilir. Tepkime verimi pH değerine oldukça bağlıdır.

İkinci aşamada, krom hidroksitini çöktürmesi amacıyla kalsiyum hidroksit eklenir (bkz. Kısım 4.4.1.2.1). Tepkime verimi pH değerine oldukça bağlıdır ve geleneksel proseslerin çoğu yüksek pH (>8) ile gerçekleştirilir. Çöktürme (çamur) ayrıştırılır, dehidre edilir ve bertaraf edilmesi için gönderilir. Çöktürme/topaklaştırma adımına demirin (II) dahil edilmesi ile krom (VI) krom (III)'e indirgenir.

Elde edilen çevresel yararlar

- en fazla toksik krom bileşikleri olan krom (VI) bileşikleri çevreye daha az yayılır
- çevreye krom (III) emisyonları minimize edilir.

Çapraz-medya etkileri

- indirgen maddelerin tüketimi (ör. kükürt dioksit, sodyum bisülfite, sodyum metabisülfite)
- çöktürücü maddelerin tüketimi (ör. kalsiyum hidroksit)
- topaklaştırıcıların tüketimi
- pH dengelemesi için kimyasalların tüketimi (ör. H_2SO_4 , $NaOH$)
- TEPKİME tank(lar)ındaki çalkalayıcıların işletilmesinde elektrik tüketimi.

Operasyonel veriler

Almanya'da bulunan iki fabrikanın arıtma çıkışında aşağıdaki yoğunluklar elde edilmektedir:

- Cr_{total} : 1 – 2,5 mg/l
- $Cr(VI)$: <0,1 mg/l.

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Örnek fabrikalar

- Almanya'da bulunan iki fabrika.

6.1.4.6 Tepkimenin pH değerinin katı bir şekilde kontrol edilmesi

Tanım

Çinko sülfür ve baryum sülfat üretiminde tepkime, pH değeri açısından katı bir şekilde kontrol edilir ve böylece kokulu ve toksik hidrojen sülfür oluşumu engellenir.

Elde edilen çevresel yararlar

- kokulu hidrojen sülfür oluşumunun önlenmesi.

Çapraz-medya etkileri

- yok.

Uygulanabilirlik

- çinko sülfür ve baryum sülfat pigmentlerin üretiminde genel olarak uygulanabilir

6.1.4.7 Çökeltme çamurunun üretime geri kazandırılması

Tanım

Kadmiyum pigmentlerinin, litoponların, çöktürülmüş baryum sülfat, krom oksit ve demir oksit pigmentlerinin üretiminden kaynaklanan atık su akışının çökeltilmesinin sonucunda ortaya çıkan çökeltme çamurları (hidroksitler), üretim sürecine geri dönüştürülmektedir.

Elde edilen çevresel yararlar

- bertaraf edilecek olan atık miktarının en aza düşürülmesi
- kullanılan hammadde miktarının en aza düşürülmesi

Çapraz-medya etkileri

- yok.

Uygulanabilirlik

Kadmiyum pigmentlerinin, litoponların, çöktürülmüş baryum sülfat, krom oksit ve demir oksit pigmentlerinin üretiminde genel olarak uygulanabilir

6.1.4.8 Nitrat yüklü atık suyun biyolojik arıtımı

Tanım

Bizmut vanadat ve kurşun kromat pigmentlerinin üretiminden kaynaklanan nitrat yüklü akışlar; metanol, etanol veya şeker çözeltileri gibi karbon nütrient kaynakları kullanılarak biyolojik olarak denitrifiye edilebilirler. Metallerin (Zn gibi) biyolojik proseslere müdahale ettiği durumlarda bu metaller, aktif çamurun kontaminasyonunun önlenmesi amacıyla biyolojik arıtma öncesinde uzaklaştırılırlar.

Arıtma adımları aşağıdakilerden oluşur:

- debi dengelemesi
- birinci tepkime aşaması (harici karbon kaynağının ilave edildiği karıştırma tankında nitrat giderme – NO_3^- ’ten N_2 ’ye)
- ikinci tepkime aşaması (artık organiklerin küçük miktarlarda nitrat ilavesiyle karıştırma tankında bozunması)
- ayrıştırma (aktif çamur, birinci tepkime aşamasına geri gönderilir)

Elde edilen çevresel yararlar

- alıcı sulara salınan nitrat miktarının en aza indirilmesi

Çapraz-medya etkileri

- çamurların arıtılması ve bertaraf edilmesi

Operasyonel veriler

Almanya’da bulunan bir pigment üretim fabrikasında, yüksek nitrat yüklü atık su akışları, yukarıda açıklanan biyolojik arıtma tekniği ile arıtılmaktadır. Bu biyolojik arıtmanın sonucunda açığa çıkan atık su, merkezi AAT’ne gönderilir (esas olarak ağır metallerin nötralizasyonu ve çökeltmesi için). Merkezi AAT’nin çıkışında alıcı sulara gönderildiği bildirilen emisyonların düzeyi aşağıdaki gibidir:

- $\text{NO}_3\text{-N}$: nihai ürünlerin 40000 – 80000 g/t’u; Örnek fabrika B bakımından Tablo 6.10’da verildiği gibi 300 – 680 mg/l (nihai ürünlerin 100 m³/t’unun arıtılan yıllık atık su hacmi ile).

Uygulanabilirlik

Bu teknik, belirti olarak metal nitratların (ör. kurşun nitrat, bizmut nitrat) kullanıldığı çökeltme prosesleri için uygulanabilmektedir

Uygulamanın itici gücü

- alıcı sularda ötrofikasyonun önlenmesi.

Örnek fabrikalar

- Almanya’da bulunan SIC pigmentler üretim fabrikası (bkz. Tablo 6.10’da yer alan Örnek fabrika B).

6.1.4.9 Ağır metallerle yüklü atık suyun ön arıtımı

Tanım

SIC pigmentlerinin üretiminde ağır metallerle (ör. Pb, Sb, Cd) yüklenen atık suyun ön arıtımı aşağıdakilerden oluşabilmektedir:

- dengeleme tankı
- (kromatın) indirgenmesi, nötralizasyon
- çökeltme, topaklaştırma, sedimentasyon
- çok aşamaları filtrasyon, membranlar
- çamurun filtre presi ile susuzlaştırılması
- konsantreler (çamur susuzlaştırmadan, ters yıkamadan, membranlardan kaynaklanan süzüntü) nötralizasyona geri beslenirler.

Ön arıtmadan gelen atık suyun, muhtemel yeniden çözünmeyi önlemek amacıyla atık su arıtma tesisinin nötralizasyon adımına yönlendirildiği unutulmamalıdır.

Elde edilen çevresel yararlar

- alıcı sulara salınan ağır metallerin miktarının en aza indirilmesi

Operasyonel veriler

Ağır metallerle yüklü atık suyun ön ve son arıtımının ardından elde edilen emisyon düzeyleri Tablo 6.14'te verilmektedir.

Örnek fabrikalar

- Almanya'da bulunan SIC pigmentler üretim fabrikası.

6.1.4.10 Ağır metallerle yüklü atık suyun son arıtımı

Tanım

SIC pigmentlerinin üretiminde ağır metallerle (ör. Pb, Sb, Cd) yüklenen atık suyun son arıtımı aşağıdakilerden oluşabilmektedir:

- dengeleme tankı
- nötralizasyon
- çökeltme, topaklaştırma, sedimantasyon
- filtrasyon
- çamurun filtre presi ile susuzlaştırılması
- çamur susuzlaştırmadan kaynaklanan süzüntü ve ters yıkamadan kaynaklanan konsantreler nötralizasyona geri beslenirler.

Elde edilen çevresel yararlar

- alıcı sulara salınan ağır metallerin miktarının en aza indirilmesi

Operasyonel veriler

Ağır metallerle yüklü atık suyun ön ve son arıtımının ardından elde edilen emisyon düzeyleri Tablo 6.14'te verilmektedir.

Parametre	Emisyon etkeni ¹	Yoğunluk ¹
Pb	20 – 30 g/t	
Cr	5 – 7,5 g/t	
Sb	0,4 – 0,5 kg/t	
KOI		100 mg/l
BOI ₅		30 mg/l
Bi, V, W		Tespit limitinin altında
Cd	50 g/t	
¹ Yıllık ortalama değerler		

Tablo 6.14: Ağır metallerle yüklü atık suyun ön ve son arıtımının ardından elde edilen emisyon düzeyleri

Örnek fabrikalar

- Almanya'da bulunan SIC pigmentler üretim fabrikası.

6.1.5 Mevcut En İyi Teknikler

Bölüm 5'teki MET giriş açıklamasını göz önünde tutarak ve SIC sektörüne yönelik genel MET'in Bölüm 5'te de tanımlanıyor olduğu hususunu akıldan çıkarmayarak, bu bölümde inorganik ihtisas pigmentlerinin üretimi için genel olarak uygulanan spesifik MET çıkarımları sunulmaktadır. Dolayısıyla, inorganik ihtisas kimyasallarının üretimine yönelik BAT, Bölüm 5'te sunulan genel öğelerin ve bu kısımda belirtilen spesifik öğelerin kombinasyonudur.

Demir oksit pigmentlerinin imaline ilişkin üretim yolu

Yeni tesisler bakımından MET'in amacı:

- 6.1.1 yan ürünler olarak açığa çıkan nötr tuzların miktarının azaltılması için demir oksit pigmentlerini Penniman-Zoph prosesi ile üretmektir (bkz. Kısım 6.1.4.2).

Penniman-Zoph prosesinin kullanıldığı durumda, MET'in amacı:

- 6.1.2 patlama riskini, ısı emisyonunu ve üretilen çıkış gazlarının miktarını en aza düşürmek amacıyla reaktördeki hava miktarını kontrol etmektir (bkz. Kısım 6.1.4.2 ve 6.1.2.4.1).

Kullanılan yardımcı malzemelerin en aza düşürülmesi

Krom oksit pigmentlerinin sodyum dikromatın kükürtle indirgenmesi yoluyla üretilmesi durumunda, MET'in amacı:

- 6.1.3 kromatın indirgenmesinden önce atık suyun asitleştirilmesi için fırından çıkan gazlardaki SO₂'nin azaltılması yoluyla üretilen sülfürik asidi kullanmaktır (bkz. Kısım 6.1.2.5.1).

Difüz toz emisyonlarının indirgenmesi

MET'in amacı:

- 6.1.4 çalışma ortamındaki (ör. tartma, refrakter kutuların doldurulması, ambalajlama adımları) tozu yakalamak ve azaltılması için kanalizasyon etmektir (bkz. Kısım 4.7.6). Yakalanan toz, pigment kalitesi üzerinde istenmeyen etkisinin olmadığı durumda üretime geri dönüştürülür.

MET'in amacı:

- 6.1.5 çalışma alanlarını düzenli olarak süpürmektir (bkz. Kısım 4.7.6).

MET'in amacı:

- 6.1.6 düzenli dertoplama yapmaktır (bkz. Kısım 4.7.6).

Havaya yayılan asit gazı ve florür emisyonlarının en aza düşürülmesi

MET'in amacı:

- 6.1.7 asit gazlarını (ör. SO₂, SO₃, HCl, HF) ve florürleri örnek olarak sorbent enjeksiyonu tekniklerinden yararlanarak en aza düşürmektir (bkz. Kısım 6.1.4.3, Kısım 4.4.2.3.1 ve Kısım 6.1.3.1.2.2).

Havaya yayılan toplam toz emisyonlarının en aza düşürülmesi

MET'in amacı:

6.1.8 aşağıdaki azaltım tekniklerinin bir veya daha fazlasından (bkz. Kısım 6.1.2.3.1) yararlanarak, tesisteki faaliyetlerden kaynaklanan toplam toz emisyonunu aza düşürmek ve $1 - 10 \text{ mg/Nm}^3$ aralığındaki emisyon düzeylerini (bkz. Tablo 6.8) elde etmektir:

- siklon (bkz. Kısım 4.4.2.1.2)
- kumaş filtre (bkz. Kısım 4.4.2.1.5)
- yaş gaz yıkama (bkz. Kısım 4.4.2.1.3). Yıkama işlemi ile açığa çıkan atık su, yıkama ortamı olarak yeniden kullanılır veya geri dönüştürülür.
- ESP (bkz. Kısım 4.4.2.1.4)

Diğer hafifletici tekniklerle birlikte kumaş filtrelerin kullanılması sayesinde, aralığın düşük ucunda yer alan değer elde edilebilir. Diğer kirleticilerin azaltılmasının gerektiği (ör. SO_x) veya çıkış gazlarının nemli koşulları ortaya koyduğu (ör. sıvı asit varlığı) durumlarda olduğu gibi, kumaş filtre kullanımı her zaman mümkün olmamaktadır.

Atık gaz arıtma sisteminin seçilmesi

Su tüketiminin azaltılması için MET'in amacı:

6.1.9 toplam tozun yanı sıra diğer kirleticilerin de azaltılması gerektiği durumlar haricinde, kalsinasyon fırınlarından çıkan gazların arıtılması için kuru arıtma sistemini kullanmaktır (bkz. Kısım 6.1.3.1.2).

Kirleticilerin azaltım veriminin üst düzeyde olmasını sağlamak için MET'in amacı:

6.1.10 nemli koşullarda kurutuculardan çıkan gazların ve düşük nemli koşullarda torba filtrelerin temizlenmesi için ESP'lerden yararlanmaktır kullanın (bkz. Kısım 6.1.2.4.1.1).

Atık su arıtma

MET'in amacı:

6.1.11 atık suyu ilave arıtmaya göndermeden önce aşağıdaki önlemlerin her ikisini de uygulayarak (bkz. Kısım 4.4.1 ve 6.1.4.5) Cr(VI) ile kontamine olmuş atık suyun (ön) arıtmasını sağlamak ve $<0,1 \text{ mg/l}$ yoğunluktaki Cr(VI)'yı elde etmektir (bkz. Tablo 6.10):

- akış tamponlaması
- Cr(VI)'nın örnek olarak sülfid, demir(II) sülfat kullanılarak Cr(III)'e indirgenmesi

MET'in amacı:

6.1.12 çökeltme (bkz. Kısım 4.4.1.2.1), topaklaştırma, sedimantasyon (bkz. Kısım 4.4.1.1.1) ve filtrasyon (bkz. Kısım 4.4.1.1.3) kombinasyonu ile alıcı suya deşarj edilmesi öncesinde ağır metal yüklü olan atık suyu arıtmak ve Tablo 6.15'te belirtilen emisyon düzeylerini elde etmektir. Atık su arıtması ile geri kazanılan filtrasyon kalıntıları üretime geri dönüştürülebilmektedir (bkz. Kısım 4.4.1, 6.1.2.3.2 ve 6.1.3.1.3).

Kirletici	Emisyon etkeni ¹ (nihai üründe g/t)	Yoğunluk ¹ (mg/l)
Cd	50	
Cr _{total}	5 – 10	10,1
Pb	20 – 40	<0,5
¹ Veriler, yıllık ortalamaları temsil eder		

Tablo 6.15: MET 6.1.12 ile ilişkili emisyon düzeyleri

Laux prosesi ile demir oksit pigmentlerinin üretiminde MET'in amacı:

6.1.13 atık suda bulunan organik izlerin azaltımında biyolojik arıtmadan yararlanmaktır (bkz. Kısım 6.1.2.3.2).

Bizmut vanadat ve kurşun kromat pigmentlerinin üretiminde, MET'in amacı:

6.1.14 nitrat giderme atırması sayesinde suya salınan $\text{NO}_3\text{-N}$ emisyonlarını yaklaşık %50 oranında azaltmaktır (bkz. Kısım 6.1.4.8).

Pigmentleri içeren çöktürme artıklarının geri dönüştürülmesi

Kadmiyum pigmentlerinin, litoponların, çöktürülmüş baryum sülfat, krom oksit ve demir oksit pigmentlerinin üretiminde MET'in amacı:

6.1.15 atık su akışının çöktürme adımlarından kaynaklanan filtrasyon kalıntılarını üretime geri dönüştürmektir (bkz. Kısım 6.1.4.7).

6.1.6 Yeni ortaya çıkan teknikler

Yeni ortaya çıkan tekniklere olgunlaşmış ve eski (tarihi) Avrupa inorganik pigment sanayiinde rastlanmamaktadır.

6.2 Fosfor bileşikleri

[1, Ullmann, 2001, 2, Dr. Köppke, 2003, RHODIA, 2000 #4, 3, UNEP, ve arkadaşları, 1989]

Bu belge kapsamında, fosfor bileşikleri terimi, fosfor içeren inorganik ihtisas kimyasalı (SIC) maddeleri anlamına gelmektedir bu bağlamda 'ihtisas' ifadesinin anlamı bu belgenin Kapsam bölümünde tanımlanmaktadır. Fosfor içeren inorganik ihtisas dışı kimyasal maddeler ise; deterjan, gıda ve yem amaçlı fosfatlara ilişkin olarak Yüksek Hacimli İnorganik Kimyasalların (Katılar ve diğerleri) üretimine yönelik Mevcut En İyi Teknikler hakkındaki Referans Belgede [24, Avrupa EKÖK Bürosu, 2004] ve fosforik asit ve fosforlu gübrelerle ilişkin olarak Yüksek Hacimli İnorganik Kimyasal, Amonyak, Asit ve Gübre Sektörlerindeki Mevcut En İyi Tekniklere ilişkin Referans Belgede [45, Avrupa EKÖK Bürosu, 2004] ele alınmaktadır.

Bu belgede ele alınan SIC fosfor bileşikleri, Avrupa'da sınai ve ekonomik öneme sahip olan ve **fosfor triklorür (PCl_3)**, **fosforil klorür (POCl_3)** ve **fosfor pentaklorürden (PCl_5)** oluşanlardır. Avrupa'da yalnızca bir adet fosfor pentaklorür üreticisi olması nedeniyle, bilgi alışverişi esasen fosfor triklorür ve fosforil klorür üretimi bakımından fayda sağlamaktadır. Diğer iki bileşiğin üretiminde kullanılan başlangıç maddesinin PCl_3 olması nedeniyle, PCl_3 , POCl_3 ve PCl_5 üretimi birbiriyle yakın ilişki içindedir.

Aralarında fosfor pentasülfürün (P_2S_5) ve fosfor tiyoklorürün (PSCl_3) de yer aldığı, ancak üretim hacimlerinin düşük olması nedeniyle (her madde bakımından <1000 ton/yıl) bu belgede özel olarak ele alınmayan ve SIC maddeleri olarak değerlendirilebilecek olan diğer fosfor bileşikleri Avrupa'da üretilmektedir

6.2.1 Genel bilgiler

Fosfor triklorür (PCl_3) nemli havada buharlaşan temiz, renksiz ancak hafif sarımsı renkte olabilen tağsız bir sıvıdır. Keskin ve rahatsız edici bir kokusu vardır. Fosforöz/fosfonik ve hidroklorik asit ile fosfin gazlarını açığa çıkarmak üzere, PCl_3 su ile egzotermik olarak tepkimeye girer. Parlayıcı ya da patlayıcı değildir.

Fosfor oksiklorür olarak da adlandırılan **fosforil klorür (POCl_3)**, havada buharlaşan ve keskin kokusu olan renksiz bir sıvıdır. POCl_3 'ün su ile olan şiddetli ekzotermik tepkimesi sonucunda fosforik asit ve HCl açığa çıkar. Parlayıcı ya da patlayıcı değildir.

Fosfor pentaklorür (PCl_5), saf halde iken beyaz ile sarı renk arasındaki kristal yapıya sahip kütledir. Havada buharlaşır ve güçlü, keskin kokusu vardır. Bu madde ısıtıldığında hidrojen klorür ve fosfor oksitleri de içerecek şekilde toksik ve aşındırıcı dumanlar yayarak ayrışır. Fosforik asit ve hidrojen klorür meydana getirecek şekilde su veya nem ile şiddetli bir şekilde tepkimeye girer.

6.2.1.1 Kullanımları

fosfor triklorür (PCl_3) en önemli fosfor-halojen bileşiğidir ve fosforus asit, alifatik asit klorür, di- ve tri- alkilfosfonat (zirai ilaçla için ön ürünlerde kullanılan), tri-alkil fosfonat (plastik malzemelerde stabilizör olarak kullanılan), fosfon asit (su arıtma kimyasalları olarak kullanılan), fosfor pentaklorür, fosfor sülfoklorür ve fosforil klorür için başlangıç maddesi görevini yerine getirir.

Fosforil klorür (POCl_3) büyük oranda fosforik asitin alifatik ve aromatik esterlerinin üzerinde kullanılır ve bu maddeler ise plastikleştiricilerde, hidrolik sıvılarda, böcek ilaçlarında, alev geciktiricilerde ve çeşitli farmasötik ürünlerin imalatında kullanılırlar. Fosforil klorür ayrıca kriyoskopide çözücü olarak kullanılır [2, Dr. Köppke, 2003, 3, UNEP, ve arkadaşları, 1989].

Fosfor pentaklorür (PCl_5) büyük oranda organik kimyada klorürleştirme maddesi olarak kullanılır. İlaç sanayiinde penisilin ve sefalosporin antibiyotiklerinin üretimi için de kullanılır.

Her üç bileşik de sinir gazlarının üretiminde için kullanılabilir olduğu için, bunların kullanımları Kimyasal Silahlar Konvansiyonu uyarınca katı sıkı bir şekilde kontrol edilmektedir.

6.2.1.2 Toksisite

Nem ile temas etmesi ile birlikte **fosfor triklorür**, fosforöz/fosfonik asit ve hidrojen klorür açığa çıkaran ekzotermik tepkimede hidrolize edilir. Buna bağlı olarak cildi, gözleri ve solunum yolunu ciddi şekilde tahriş eder. Sıvı PCl_3 ile temas etmesi halinde cilt ve mukoza zarında ciddi zedelenme meydana gelebilir [1, Ullmann, 2001].

Fosforil klorür yavaşça hidrolize olur, ancak egzotermik olarak fosforik asit ve hidrojen klorür açığa çıkarır. Dolayısıyla, fosforil klorür ilk olarak tahriş edici bir etkiyi ortaya koyuyorken, gecikmiş hidroliz (sulu ayrışım) nedeniyle solunum yoluna daha derinden nüfuz etmesi olasıdır. Genellikle başlangıçta hiçbir yakınma hissedilmez, ancak birkaç saatlik gizli bir sürenin ardından solunum yolunun derin kısımlarında hasar meydana gelir. Yüksek maruziyet sonucunda onarılamaz hasar meydana gelebilmektedir. Bu sebeple, POCl_3 toksikolojik açıdan en tehlikeli fosfor klorürlerinden sayılır [1, Ullmann, 2001].

Fosfor pentaklorür buharları da mukoza zarını ve solunum yolunu benzer şekilde ciddi biçimde tahriş etmektedir [1, Ullmann, 2001].

Bu özellikler nedeniyle, PCl_3 , POCl_3 ve PCl_5 'in üretimi, depolaması ve elleçlenmesinde özel düzenlemeler yapılması gerekmektedir.

6.2.1.3 Patlamalar ve yangın tehlikeleri

Fosfor triklorür, fosforil klorür ve fosfor pentaklorür yanmaz ya da patlamaz, ancak su ile temas etmeleri durumunda geniş bir alana saçılabilirler. Bu maddelerin su ile şiddetli tepkimesi sonucunda diğer yanıcı materyaller tutuşabilmektedir. Ayrışma sıcaklığına ısıtılmaları durumunda, zehirli duman açığa çıkarırlar. Yangın sırasında, yalnızca ürün ile su arasında herhangi bir temas riskinin olmadığı durumda konteynerler su püskürtülerek soğuk tutulmalıdır.

Acil durumlarda, kimyasal olarak tamamen dirençli giysi ile pozitif basınçlı talep tipi solunum cihazı/kendi kendine yeterli solunum cihazı kullanılmalı ve itfaiyeciler basınçlı hava solunum cihazı takmalıdır. Karışık yangınların görüldüğü durumlarda, fosfor triklorür, fosforil klorür veya fosfor pentaklorür ile yangın söndürme maddesi arasında temas riski yoksa, ortam yangın alanındaki diğer kimyasallara göre seçilebilir. Aksi halde, yangın söndürme ortamı olarak kuru köpük veya soy gazlar (argon gibi) kullanılmalıdır.

6.2.1.4 Fosfor bileşiklerinin Avrupa ve dünyadaki üretimi

2005 yılında Avrupa'da fosfor triklorür, fosforil klorür ve fosfor pentaklorür altı adet fabrikada altı şirket tarafından üretilmekte idi (üç adedi Almanya'da, bir adedi Fransa'da, bir adedi Polonya'da ve bir adedi Birleşik Krallık'ta) ve bunların her birisi bu ürünleri yılda 10000 ila 95000 ton arasında kalan miktarlarda üretmiştir.

Batı Avrupa ile ABD'de 2002 yılındaki tahmini **fosfor triklorür** üretim kapasitesi 600000 ton olarak gerçekleşmiştir (Japonya'da 20000 ton). 2002 yılı itibarıyla

dünyadaki kapasitenin ise 900000 tondan fazla olduğu tahmin edilmektedir. Batı Avrupa’da 2002 yılındaki tahmini **fosfor oksiklorür** üretim kapasitesi 110000 ton idi (ABD’de 40000 ton ve Japonya’da 30000 ton).

6.2.1.5 Avrupa fosfor bileşiklerindeki sanayiinin özellikleri

Avrupa’da fosfor bileşiklerinin üretimini 250’den fazla çalışanı olan büyük işletmeler gerçekleştirmektedir. Üretim süreci, kesintisiz işletimin gerçekleştirildiği çok amaçlı fabrikalarda yürütülmektedir. Fosfor bileşiklerinin üretiminin gerçekleştirilmesi için bu büyük tesislerde istihdam edilen işgücünün sayısı çoğunlukla 60’tan azdır. Üretim süreci çoğunlukla, klor hammaddesi imal edildiği daha büyük bir kimya kompleksinin parçasını oluşturan tesislerde yürütülmektedir.

6.2.1.6 Ekonomi

Elementel fosfor hammaddesinin satın alınması, toplam PCl_3 üretim maliyetinin ve dolayısıyla $POCl_3$ ve PCl_5 türevlerinin büyük bir kısmını temsil etmektedir. Avrupa’da yalnızca bir adet elementel fosfor üreticisi vardır.

Toplam fosfor bileşiklerindeki üreticilerinin sayısının altı adet olması nedeniyle Avrupa’daki rekabet yoğunudur (dört büyük ve iki küçük üretici). Bunlara ek olarak, Avrupalı üreticiler Hintli ve Çinli üreticilerden kaynaklanan rekabet ile de yüz yüzedir, ancak yüksek navlun giderleri nedeniyle bu rekabet çok yoğun değildir. Fosfor bileşiklerinin başlıca pazarları tarım ve alev geciktirici üretimi sektörleridir. Bu iki pazarın büyüme hızı ılımlı düzeydedir (yılda %2 ila 4). Taşıma maliyetlerinin yüksek olması nedeniyle, Avrupalı üreticiler ağırlıklı olarak Avrupa pazarlarına hizmet etmekte ve Avrupa dışına yalnızca küçük oranda fosfor klorür ihraç edilmektedir.

6.2.2 Uygulanan proses ve teknikler

6.2.2.1 Proses kimyası

Fosfor triklorür, elementel fosforun klor ile girdiği tepkimeden açığa çıkmaktadır. Bu tepkime oldukça egzotermiktir.



Fosforil klorür, fosfor triklorürün hava veya oksijen ile oksitlendirilmesiyle elde edilir.



Fosfor pentaklorür, fazla klorun fosfor triklorür ile tepkimeye girmesi sonucunda hazırlanır. Bu tepkime düşük seviyede egzotermiktir.



6.2.2.2 Üretim prosesleri

Diğer iki bileşiğin üretiminde kullanılan başlangıç maddesinin PCl_3 olması nedeniyle, PCl_3 , $POCl_3$ ve PCl_5 üretimi birbiriyle yakın ilişki içindedir. Bu sebeple, bu üç bileşiğin tamamının üretimi çoğunlukla aynı tesiste gerçekleştirilir.

6.2.2.2.1 PCl_3 üretimi

Avrupa’da **fosfor triklorür** iki farklı prosesle imal edilmektedir:

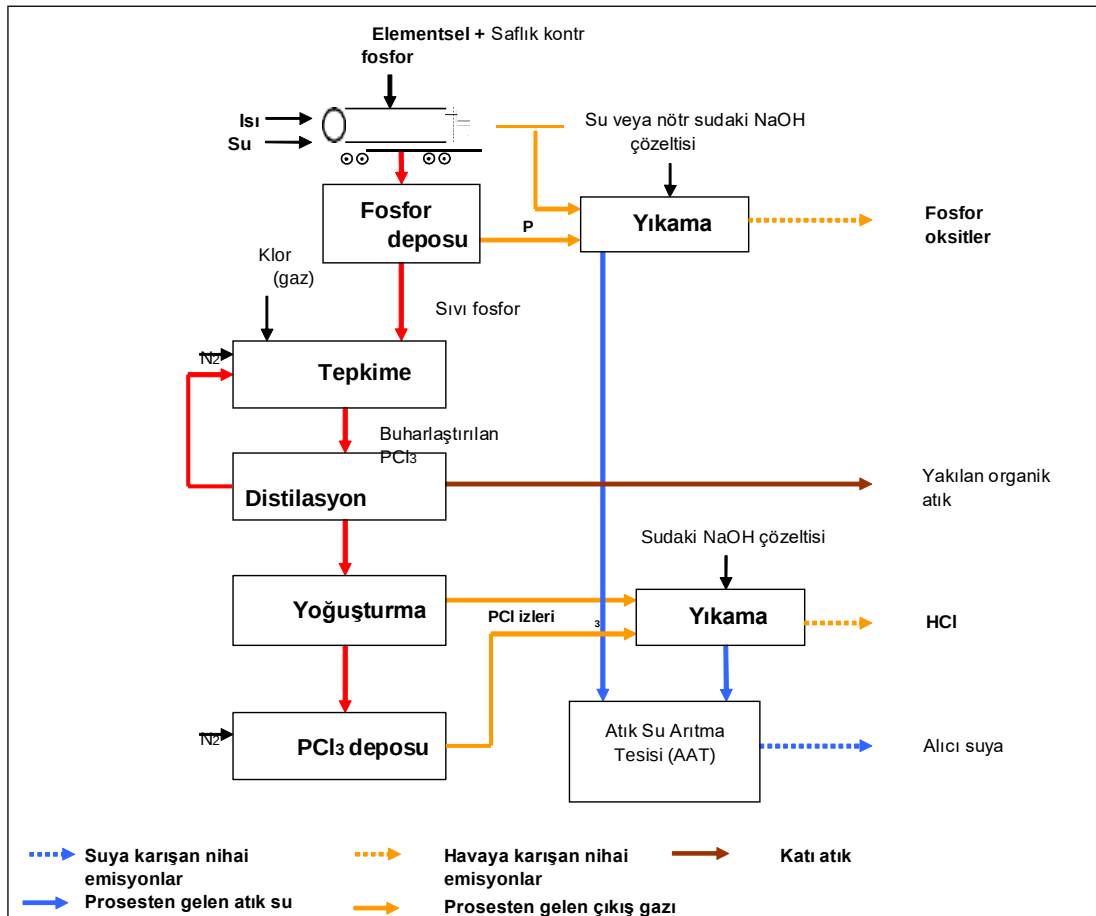
- gaz-sıvı tepkimesi prosesi
- gaz hali tepkimesi prosesi

6.2.2.2.1.1 Gaz-sıvı tepkimesi prosesi ile PCl_3 üretimi

Tipik bir kesiksiz proste, eriyik haldeki elementel fosfor ve gaz klor, Şekil 6.10'da görüldüğü gibi kaynayan (ve önceden üretilmiş olan) fosfor triklorür ile dolu bir reaktöre sürekli olarak beslenir. Bu tepkime oldukça egzotermiktir ve ısı PCl_3 buharlaştırılarak tahliye edilir. Tepkimenin verimi, klor kullanımına bağlı olarak %99,9'un üzerindedir. N_2 , istenmeyen $POCl_3$ oluşumundan kaçınmak amacıyla reaktördeki nemi ve oksijeni bastırmak için kullanılır.

Fosfor pentaklorür oluşumu, az miktardaki elementel fosforun varlığı sayesinde engellenir. Buharlaştırma ısısının yaklaşık on katı olan tepkime ısısı, sistemi kaynama noktasında tutar ve fosfor triklorür damıtılır. Geri akış gerçekleştikçe buharlar parçalanır ve PCl_3 hava soğutmalı veya su soğutmalı yoğunlaştırıcılarda $75,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de yoğunlaşır. PCl_3 'ün çıkarılma hızı (yani üretim hızı), fosfor ve klor besleme hızına eşdeğer düzeydedir. Bu proses, fosfor triklorür içeriğine göre tayin edilen kaynama sıcaklığı ile kontrol edilir. Klor debisi sabitlenir ve fosfor besleme hızı manüel olarak ayarlanır. Üretilen fosfor triklorür serbest fosfor içermez ve başkaca işlemin gerçekleştirilmesi gerekmez [1, Ullmann, 2001, 2, Dr. Köppke, 2003].

Kullanılan fosfordan kaynaklanan organik safsızlıklar reaktörde kalır ve düzenli olarak uzaklaştırılır, yani fosfor triklorür damıtma yoluyla tamamen uzaklaştırılır ve geride kalan katranlı kütle atık olarak giderilerek uygun bir atık işleme tesisine sevk edilir. Organik artıkların hacmi, fosfor hammaddesinin saflığına bağlıdır.



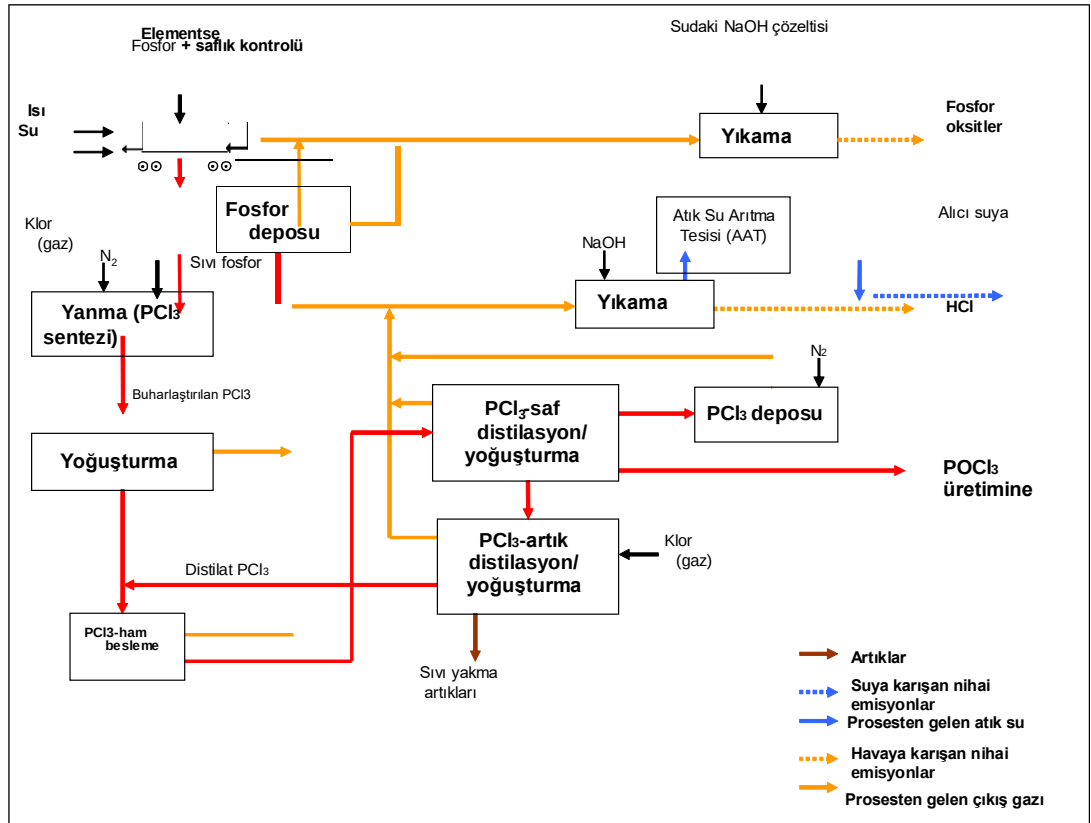
Şekil 6.10: Gaz-sıvı tepkimesi prosesi ile fosfor triklorür üretimi

6.2.2.2.1.2 Gaz hali tepkimesi prosesi ile PCl_3 üretimi

Başka bir proseste ise (Şekil 6.11), fosfor ve gaz halindeki klor, yaklaşık 1800 °C'de fosfor triklorür oluşturmak için yanma odasında tepkimeye girer. Tepkime verimi, fosfor kullanımına bağlı olarak (klor kullanımına göre %99,9'un üzerinde verime eşdeğerdir) ve beyaz/sarı elementsel fosfor hammaddesinin saflığına bağlı olarak %99,5'in üzerindedir (fosfor hammaddesinde arsenik ve antimon gibi safsızlıkların yanı sıra, organik bileşenler de bulunabilmektedir).

N_2 , istenmeyen $POCl_3$ oluşumundan kaçınmak amacıyla yanma odasındaki nemi ve oksijeni bastırmak için kullanılır.

Ham PCl_3 , idi adımlı distilasyondan/yoğuşmadan geçer. Birinci adım, saf PCl_3 'ün organik klorürler gibi yan ürünlerden ayrıştırılması için kullanılmaktadır. Yan ürünler ikinci distilasyon/yoğuşma adımına gönderilir. Distilat PCl_3 prosese geri dönüştürülür ve sıvı artıklar toplanır ve yakılmak üzere gönderilir.

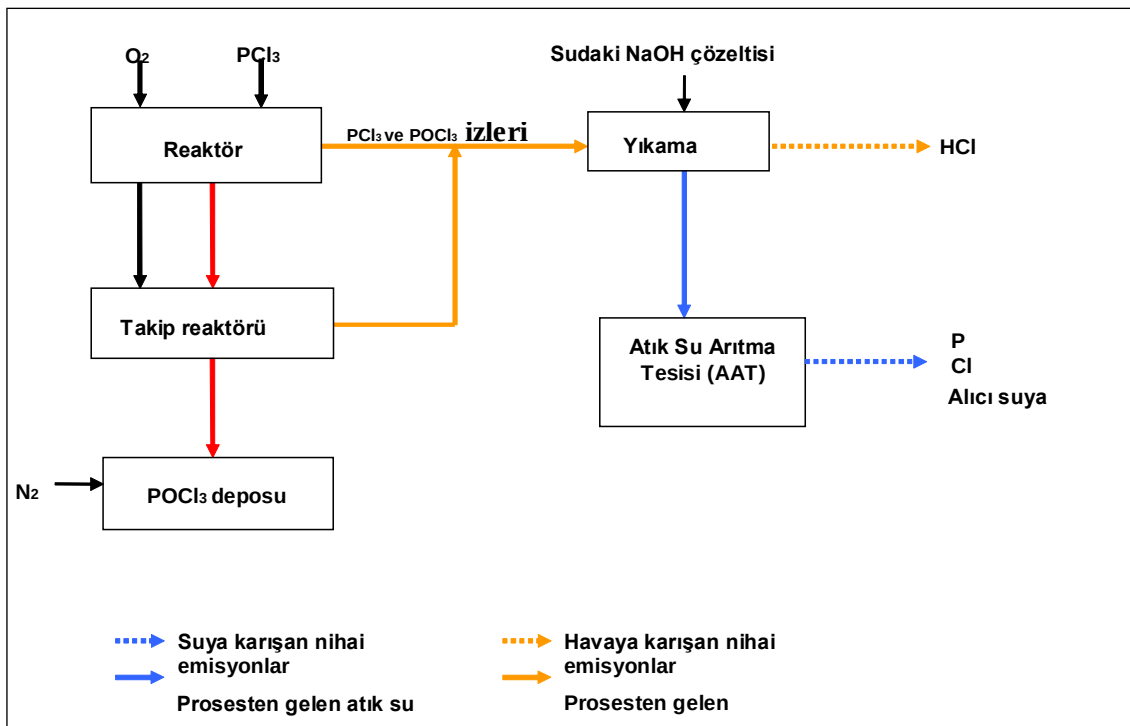


Şekil 6.11: Gaz fazı tepkimesi prosesi ile fosfor triklorür üretimi

6.2.2.2.2 $POCl_3$ üretimi

Fosforil klorür kesikli ya da kesiksiz proses ile üretilmektedir [1, Ullmann, 2001].

Endüstriyel olarak fosforil klorür, Şekil 6.12'de gösterildiği gibi bir hatla birbirine bağlanan iki reaktörde sürekli işletim kipi ile üretilir. PCl_3 to $POCl_3$ dönüştürmesinde gereken O_2 ilk olarak ters akıntı şeklinde takip reaktörüne yönlendirilir. Daha sonra, O_2 'nin tepkimemiş olan kısmı reaktöre beslenerek prosese katılan O_2 'nin tümünün tepkimesi sağlanır. Tepkimenin verimi, PCl_3 kullanımına bağlı olarak %99,9'un üzerindedir. Bakır ve kobalt gibi safsızlıkların veya kükürt bileşiklerinin PCl_3 hammaddesinde bulunması tepkime hızını düşürür. Tepkime ürünü, ilave saflaştırma için kısımlar halinde damıtılabilir [1, Ullmann, 2001, 2, Dr. Köppke, 2003].



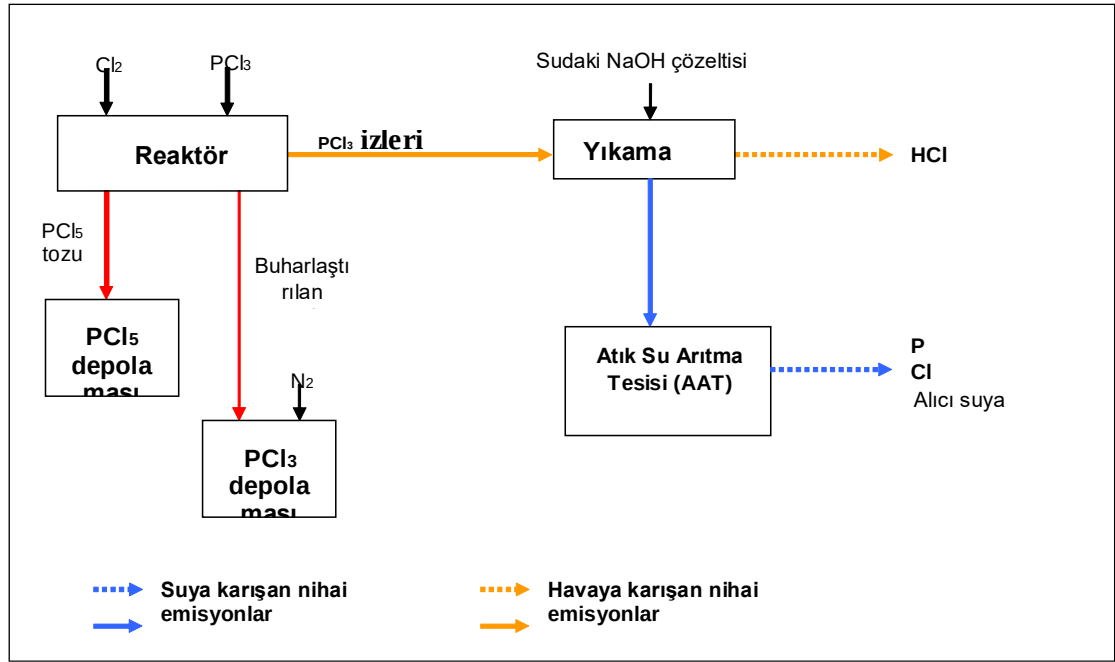
Şekil 6.12: Fosforil klorür üretimi

Reaktörlerden çıkan atık gazlarda PCl_3 ve POCl_3 izleri bulunur. Havaya salınmadan önce bunlar, bir alkali veya nötr yıkayıcıya yönlendirilirler. Yıkayıcıdan deşarj edilen yıkama suyu biyolojik arıtmalı atık su arıtma tesisine gönderilir [2, Dr. Köppke, 2003].

6.2.2.2.3 PCl₅ üretimi

Fosfor pentaklorür, fosfor triklorürün Şekil 6.13'te görüldüğü gibi klor ile tepkimeye girmesi yoluyla endüstriyel olarak üretilebilir. Tepkime ısısı, PCl_3 'ün buharlaşmasındaki gizli ısı ve reaktörün dolaylı soğutması ile giderilir. Dönüşüm, PCl_3 'ün tamamının tepkimeye girdiği bir noktaya kadar gerçekleşir. Fosfor pentaklorür reaktörden ince sarı kristal toz halinde tahliye edilir. Buharlaştırılan PCl_3 geri kazanılır ve üretim prosesine geri dönüştürülebilir.

Reaktörlerden çıkan atık gazlarda PCl_3 izleri bulunur. Havaya salınmadan önce bunlar, bir alkali yıkayıcıya yönlendirilirler. Bu prosesten deşarj edilen yıkama suyu biyolojik arıtmalı atık su arıtma tesisine gönderilir.



Şekil 6.13: Fosfor pentaklorür üretimi

6.2.2.3 Hammadde depolama ve elleçlemesi

PCl_3 üretimi için, elementel beyaz/sarı fosfor, tesise 50 tonluk vagonlarda veya 25 tonluk ISO tankı konteynerlerinde katı halde gelir.

Elementel fosfor, vagondayken buharla ısıtılır (ısıtma işlemi yaklaşık altı saat sürer) ve sıvı halde depolama tanklarına aktarılır. Hava ile teması önlemek amacıyla depolama tanklarındaki sıvı elementel fosforun üzerinde sürekli olarak su battaniyesi bulundurulur (elementel beyaz/sarı fosfor hava ile temas ettiğinde kendiliğinden alevlenir). Elementel fosforun sıvı halde kalmasını sağlamak amacıyla depolama tankları yaklaşık $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'deki ısıda muhafaza edilir.

Klor genellikle kimya kompleksi tesislerinde yer alan yakın bir tesiste üretilir ve gaz halinde boru tesisatından fosfor üretim tesisine sevk edilir. Üretim mahalli yakınlarında değilse, klor, fosfor üretim tesisine karayolu veya demiryolu ile nakledilebilir.

POCl_3 üretiminde hammadde olarak PCl_3 ve O_2 kullanılır. PCl_3 , fosfor tesisinin tankı sahasından gelir ve O_2 ise kimyasal kompleksten yardımcı madde olarak temin edilir.

POCl_5 üretiminde hammadde olarak PCl_3 ve klor kullanılır. PCl_3 tan sahasından gelir ve klor yakındaki bir tesisten temin edilir ya da fosfor üretim tesisine karayolu veya demiryolu ile nakledilir.

Fosfor klorürlerin üretiminde kullanılan tek yardımcı kimyasal madde NaOH 'dir. Atık gazların içerdiği kirleticilerin azaltımı için gerek duyulan yıkayıcılarda kullanılır.

6.2.2.4 Mamul ürünlerin depolama ve elleçlemesi

Sıvı PCl_3 ve POCl_3 'nin depolamasında, tankların üzerinde N_2 atmosferinin muhafaza edilmesi gerekmektedir. Sıvı PCl_3 ve POCl_3 depolama tanklarından çelik varillere, karayolu veya demiryolu konteynerlerine pompalanarak müşterilere sevk edilir.

6.2.2.5 Üretim ekipmanında kullanılan materyaller

Üretim ekipmanları paslanmaz çelikten, nikelden veya nikel alaşımından (reaktörler), emaye veya plastik kaplamalı demirden (distilasyon bölümü) mamuldür.

6.2.3 Tüketim ve emisyon düzeyleri

Fosfor bileşiklerinin üretimindeki tüketim ve emisyonlar Şekil 6.10, Şekil 6.11, Şekil 6.12, ve Şekil 6.13'te gösterilmektedir.

6.2.3.1 Enerji tüketimi

Fosfor triklorür: tepkime oldukça egzotermiktir. Havalı soğutma ile ısı deşarjı sağlanır. Enerjiye yalnızca soğutma sisteminin havalandırılması için gerek duyulur. Enerji talebi önemli ölçüde üretim hacmine, soğutma sisteminin türüne ve dış sıcaklığa bağlıdır.

6.2.3.2 Su tüketimi

Fosfor bileşiklerinin üretiminde aşağıdaki amaçlarla su kullanılır:

- yıkayıcılarda atık gazların yıkanması
- ekipmanların temizlenmesi
- ekipmanların soğutulması

6.2.3.3 Hava emisyonları

Fosfor bileşiklerinin üretiminde havaya salınan başlıca kirletici HCl'dir.

Fosfor klorür tesislerinin büyük bölümünde birden fazla fosfor bileşiği üretilmektedir, ancak bu tesislerde birleşik çıkış gazı arıtımı yapılır. Dolayısıyla, çıkış gazı akışının tayin edilmesi ve her bir fosfor bileşiğinin üretimine karşılık gelen hava emisyonunun izlenmesi güçtür.

Fosfor triklorür üretiminde (şekil 6.10 ve Şekil 6.1), atık gaz reaktörden kaynaklanır ve yıkama kulesinde azaltılan PCl_3 izleri içerir. Atık gaz hacmi çok düşüktür (40 – 100 m³/gün; tesisim toplam çıkış gazı akışının parçası olarak tahmin edilir). Havaya yayılan emisyonlarda HCl izleri vardır. Vagondan ve elementsel fosforun depolamasından çıkan havalandırma gazlarının fosfor oksit izlerinin giderilmesi amacıyla yıkayıcıya yönlendirilmesi gerekmektedir.

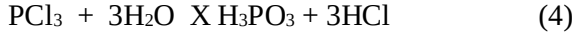
Fosforil klorür üretiminde (şekil 6.12), atık gaz reaktörlerden kaynaklanır PCl_3 ile $POCl_3$ izleri içerir. Atık gaz, kirleticilerin azaltımı için bir alkali yıkama kulesine yönlendirilir. Havaya yayılan emisyonlarda HCl izleri vardır.

Fosfor pentaklorür üretiminde (şekil 6.13), atık gaz reaktörden kaynaklanır PCl_3 izleri içerir. Alkali yıkama kulesinde azaltılır. Havaya yayılan emisyonlarda HCl izleri vardır.

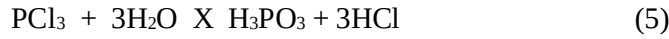
Üç Alman fabrikasındaki HCl emisyonlarının 3 – 15 mg/Nm³ aralığında oldukları bildirilmektedir. Bu değer, normal ve kararlı durumdaki işletme koşulları sırasında gözlemlenen emisyon aralığına karşılık gelmektedir. Belirtilen aralık ile ilgili olarak, emisyon profilinin sabit olmadığını ve yalnızca bir adet üretim hattından kaynaklanmadığını, bunun yerine iki ila dört farklı paralel üretim hattının kattığı emisyonlardan oluştuğunu dikkate almak gerekmektedir. Bu hatlardan bazılarında PCl_3 , $POCl_3$ VE PCl_5 dışındaki maddeler üretilmektedir.

6.2.3.4 Su emisyonları

Fosfor triklorür üretiminde (Şekil 6.10 ve Şekil 6.11), atık gaz yıkamasından kaynaklanan atık su, biyolojik arıtmalı atık su arıtma tesisine yönlendirilir. Atık su, (organik) klorür ve fosfor bileşiği kirletici yükü ile karakterizedir. Kirleticinin türü, farklı yıkama koşullarının (nötr veya alkali yıkama) sonucudur. Nötr yıkama koşullarının sonucunda atık suda fosforöz/foskonik asit (H_3PO_3) ve HCl yükleri açığa çıkar. Nötr yıkayıcıda aşağıdaki tepkime gerçekleşir:



Alkali koşullarda sodyum fosfat (Na_3HPO_3)/sodyum hipofosfit monohidrat ($Na_2HPO_3 \cdot H_2O$) ve NaCl üretilir. Yukarıda bahsedilen kirleticilerin yoğunluğu; yıkama suyu hacimlerine ve yıkama prosesinin türüne bağlıdır ve büyük ölçüde farklılık gösterebilir. Alkali yıkayıcıda aşağıdaki tepkime gerçekleşir:



Fosforil klorür üretiminde (Şekil 6.1), alkali çıkış gazı yıkamasından kaynaklanan atık su, biyolojik arıtmalı atık su arıtma tesisine yönlendirilir.

Fosfor pentaklorür üretiminde (Şekil 6.13), çıkış gazı yıkamasından kaynaklanan yıkama suyu, biyolojik arıtmalı atık su arıtma tesisine yönlendirilir.

Fosfor bileşiklerinin üretiminden açığa çıkan toplam atık su hacmi üreticiden üreticiye ciddi farklılık gösterir ve kullanılan elementsel fosforun $<10 \text{ m}^3/\text{t}'u$ olduğu bildirilmektedir.

Toplam atık sudaki kirletici yükümüm aşağıdaki gibi olduğu bildirilmektedir:

- elementsel fosforun 0,5 – 2 kg P/t'u
- elementsel fosforun 5 – 10 kg Cl/t'u

CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003] kapsamında açıklandığı gibi, Cl atık su arıtma tesisinden normalde değişmeksizin geçer ve fosfatların fazlalık kısmı biyolojik arıtmalı AAT'nde bakteri yemi olarak kullanılmadığı ve tüketilmediği müddetçe çoğunlukla mevcut miktara bağlı olarak çökeltme ile (demir veya alüminyum tuzlarının kullanıldığı) uzaklaştırılır ve böylece fosfor giderimi oldukça verimli olur.

6.2.3.5 Atıklar

Fosfor triklorür üretiminde kullanılan beyaz/sarı fosfor hammaddesi, üretim prosesinde açığa çıkan ve atık olarak bertaraf edilmesi gereken organik ve inorganik safsızlıklar içerir. Bu atık, PCl_3 üretiminin distilasyon artıkları olarak oluşur. Beyaz/sarı fosfor hammaddesindeki en önemli safsızlık arsenik olup, **fosfor triklorür** üretiminden kaynaklanan atıklar tehlikelidir. Atığın payı tipik olarak kullanılan fosfor hammaddesinin (ağırlıkça) yaklaşık %0,5'ine karşılık gelmektedir, ancak esasen fosfor kaynaklarının kalitesine bağlıdır. Atıklar çoğunlukla yakma işlemine tabi tutulur.

Yakılan atıkların (yani PCl_3 üretiminin distilasyon artıkları) elementsel fosforun 4 – 8 kg/t'u arasında olduğu bildirilmektedir.

Fosforil klorür üretiminde, PCl_3 hammaddesinin yüksek saflıkta olması sayesinde artık açığa çıkmaz.

Fosfor pentaklorür üretiminde, PCl_3 hammaddesinin yüksek saflıkta olması sayesinde hiçbir türden atık açığa çıkmaz.

6.2.4 MET tespitinde göz önüne alınması gereken teknikler

6.2.4.1 Elementsel fosforun eritilmesi ve sıvı halde tutulması için sıcak yoğuşma suyunun kullanımı

Tanım

Sahaya katı halde gelen beyaz/sarı elementsel fosforun klor ile reaksiyona girerek PCl_3 oluşturabilmesi için eritilmesi gerekir (fosforun erime noktası $44,1\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir). Fosforun eritilmesi için gereken enerji, prosesin diğer bölümlerinden gelen sıcak yoğuşma suyundan elde edilebilmekte ve böylece taze su kullanımı ve enerji tüketimi azaltılmaktadır.

Elde edilen çevresel yararlar

- enerji tüketiminin azaltılması
- havaya yayılan emisyonların azaltılması (suyun ısıtılması - dolaylı - emisyonları üretir)
- su tüketiminin azaltılması.

Çapraz-medya etkileri

- yok.

Uygulanabilirlik

- yoğuşma suyunun tesiste veya tesisin yakınında mevcut olması halinde genel olarak uygulanabilir

Ekonomi

- çok düşük maliyet.

Örnek fabrikalar

- Leverkusen, Almanya'da bulunan LANXESS Fosforklorür ünitesi

6.2.4.2 Elementsel fosfor hammaddenin battaniyelenmesi için inert gaz (tipik olarak N₂) kullanımı**Tanım**

Elementel fosfor hava ile temas ettiğinde yanıcıdır ve bu nedenle tepkime aşamasına değin inert bir ortamla battaniyelenmesi gerekir. Bunun için soy gaz (tipik olarak N₂) kullanılabilir.

Elde edilen çevresel yararlar

- düşük yangın riski.

Çapraz-medya etkileri

- çevreye salınan çıkış gazlarının açığa çıkması.

Uygulamanın itici gücü

Güvenlik nedeniyle, hava ile temas ettiğinde yanan elementel fosforun inert bir ortamla battaniyelenmesi gerekir.

6.2.4.3 Elementsel fosfor hammaddenin battaniyelenmesi için su kullanımı ve suyun çıkış gazının yıkanmasında kullanılmak üzere geri kazanımı**Tanım**

Fosfor hava ile temas ettiğinde yanıcıdır ve bu nedenle tepkime aşamasına değin inert bir ortamla battaniyelenmesi gerekir. Bu amaçla su kullanılabilir. Atık su arıtma tesisine bırakılmadan önce su, ayrıca elementsel fosforun boşaltılması ve depolanması sırasında oluşan çıkış gazlarının (fosfor oksitleri içeren) yıkanması için de kullanılabilir.

Elde edilen çevresel yararlar

- yangın risklerinin azaltılması
- atık gaz yıkamasında kullanılan suyun hacminin azaltılması.

Çapraz-medya etkileri

- atık su üretimi.

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Uygulamanın itici gücü

- güvenlik nedenleri.

Örnek fabrikalar

- Leverkusen, Almanya'da bulunan LANXESS Fosforklorür ünitesi

6.2.4.4 Organik ve inorganik safsızlıkları içeren elementsel fosfor hammaddenin kullanımı

Tanım

Fosfor triklorür üretiminde kullanılan beyaz/sarı elementsel fosfor hammaddesi, üretim prosesinde açığa çıkan ve atık olarak bertaraf edilmesi gereken safsızlıkları içerir.

Düşük safsızlık içeriğine sahip beyaz/sarı elementsel fosfor hammaddelerinin kullanılması, üretim prosesinde açığa çıkan atık miktarının azaltılmasına olanak tanır.

Elde edilen çevresel yararlar

- proseste üretilen atık miktarının azaltılması

Çapraz-medya etkileri

- yok.

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

- atık arıtma masraflarının düşürülmesi.

Örnek fabrikalar

- Thermphos, Almanya.

6.2.4.5 Atık gazlardaki PCl_3 ve fosfor oksitlerin azaltımı için nötr yıkamadan yararlanma**Tanım**

Atık gazlar, nötr gaz yıkama kuleleri marifetiyle temizlenirler.

Elde edilen çevresel yararlar

- havaya salınan PCl_3 (HCl) ve P_2O_5 (H_3PO_4) emisyonlarının azaltılması.

Çapraz-medya etkileri

- atık suda $\text{HCl}(\text{NaCl})/\text{H}_3\text{PO}_4(\text{Na}_3\text{PO}_4)$ açığa çıkması

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Örnek fabrikalar

- Thermphos, Almanya.
- LANXESS, Almanya.

6.2.4.6 Atık gazlardaki PCl_3 'ün azaltımı için alkalili yıkamadan yararlanma**Tanım**

Atık gazlar, alkalili gaz yıkama kuleleri marifetiyle temizlenirler.

Elde edilen çevresel yararlar

- havaya salınan PCl_3 (HCl) ve P_2O_5 (H_3PO_4) emisyonlarının azaltılması.

Çapraz-medya etkileri

- atık suda $\text{HCl}(\text{NaCl})/\text{H}_3\text{PO}_4(\text{Na}_3\text{PO}_4)$ açığa çıkması
- sodyum hidroksit (NaOH) tüketimi.

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Örnek fabrikalar

- Thermphos, Almanya.

6.2.4.7 Tamamen kapatılmış sistemlerin kullanımı

Tanım

Fosfor triklorür, fosforil klorür ve fosfor pentaklorür oldukça tepkin ve tehlikeli aşındırıcı maddeler olduğundan, tamamen kapatılmış olan sistemlerde elleçlenirler. Tüm boru ve ekipmanlara uyarı ve bilgi etiketleri takılır.

Elde edilen çevresel yararlar

- işçilerin korunması
- taşmaların azaltılması.

Çapraz-medya etkileri

- yok.

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Örnek fabrikalar

- Thermphos, Almanya.
- LANXESS, Almanya.

Referans literatür

[3, UNEP, ve arkadaşları, 1989]

6.2.4.8 PCl_3 üretiminin distilasyon artıklarının yakılması

Elde edilen çevresel yararlar

- enerji geri kazanımı.

Çapraz-medya etkileri

- yok.

Uygulanabilirlik

- genel uygulanabilirlik.

Örnek fabrikalar

- Thermphos, Almanya.
- LANXESS, Almanya.

6.2.4.9 Fosfor bileşikleri için depolama önlemleri**Tanım**

[3, UNEP, ve arkadaşları, 1989]

Fosfor triklorür, fosforil klorür ve fosfor pentaklorür, yeterli biçimde mühürlenmiş ve etiketlenmiş varillerde veya uygun dökme konteynerlerde, serin, kuru ve yeterli havalandırmaya sahip bir mekanda depolanır. Variller delinmemeleri için dikkatlice taşınırlar. Malzeme veya ambalaja su temas etmemesi için tedbirler alınır. Konteynırlar (tüpler, damacnalar) paslanmaz çelikten imal edilir ve çelik ceketle donatılırlar ve karayolu tankerleri nikel astarlıdır. İlave astarlama amacıyla fenol reçineler kullanılır. Fosfor triklorür için karbon çelik kullanılır, ancak bu malzeme fosforil klorür için kullanılmaz.

Elde edilen çevresel yararlar

- işçilerin korunması
- kazaların önlenmesi
- taşmaların önlenmesi.

Çapraz-medya etkileri

- yok.

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Örnek fabrikalar

- Thermphos, Almanya.
- LANXESS, Almanya.

Referans literatür

[3, UNEP, ve arkadaşları, 1989]

6.2.5 Mevcut En İyi Teknikler

Bölüm 5'teki MET giriş açıklamasını göz önünde tutarak ve SIC sektörüne yönelik genel MET'in Bölüm 5'te de tanımlanıyor olduğu hususunu akıldan çıkarmayarak, bu bölümde fosfor bileşiklerinin üretimi için genel olarak uygulanan spesifik MET çıkarımları sunulmaktadır. Dolayısıyla, fosfor bileşiklerinin üretimine yönelik MET, Bölüm 5'te sunulan genel öğelerin ve bu kısımda belirtilen spesifik öğelerin kombinasyonudur.

Hammadde seçimi, depolaması ve elleçlemesi

MET'in amacı:

6.2.1 organik ve inorganik safsızlıkları içeren elementsel fosfor hammadde kullanılarak proseste üretilen atık miktarını en aza düşürmektir (bkz. Kısım 6.2.4.4).

MET'in amacı:

6.2.2 katı beyaz/sarı elementsel fosfor hammaddenin prosesin diğer bölümlerinden gelen sıcak yoğunlaşma suyu kullanılarak eritilmesi için gereken enerji tüketimini azaltmaktır (bkz. Kısım 6.2.4.1).

Elementsel fosfor hammaddenin havayla temas ettiğinde tutuşması nedeniyle, MET'in amacı:

6.2.3 elementsel fosfor hammaddenin tepkime adımına değin inert ortam ile örtülmesi yoluyla yangın riskini en aza düşürmektir. Bu işlem aşağıdaki tekniklerden birisiyle yapılabilmektedir:

- N_2 gibi soy gazın kullanılması (bkz. Kısım 6.2.4.2)
- battaniye olarak suyun kullanılması (bkz. yukarıdaki Kısım 6.2.4.3) ve suyun çıkış gazı yıkaması için geri dönüştürülmesi.

Üretim prosesinin seçilmesi

Yeni tesisler bakımından MET'in amacı:

6.2.4 klor kullanımına bağlı olarak %99,9'un üzerindeki tepkime verimine eşdeğer olan fosfor kullanımına göre %99,5'in üzerindeki tepkime verimine olanak tanıyan prostesten yararlanarak kullanarak PCl_3 üretmektir (bkz. Kısım 6.2.2.2.1.1 ve 6.2.2.2.1.2).

Kazaların önlenmesi

MET'in amacı:

6.2.5 üretimde tamamen kapatılmış sistemlerin kullanılması yoluyla tehlikeli aşındırıcı malzemelerin saçılma ve sızıntılarını en aza düşürmektir (bkz. Kısım 6.2.4.7).

MET'in amacı:

6.2.6 tüm boru ve ekipmanlara uyarı ve bilgi etiketlerini takmaktır (bkz. Kısım 6.2.4.7).

Havaya yayılan emisyonlar

MET'in amacı:

6.2.7 fosfor bileşiklerinin üretiminden dolayı havaya yayılan HCl emisyonlarını azaltmak ve alkalili yıkama sayesinde 3 – 15 mg/Nm³ emisyon düzeylerini elde etmektir (bkz. Kısım 6.2.4.6).

Emisyonların tüm üretim koşullarında azaltılması amacıyla, gaz yıkama kulesi

sisteminden geçen debiler ve yıkama ortamındaki alkali yoğunluğu yeterli yükseklikte olmalıdır.

Suya yayılan emisyonlar

MET'in amacı:

6.2.8 alıcı su ortamına yönelik fosfor ve klorür emisyonlarının, atık suyu biyolojik arıtma donanımına sahip AAT'nde arıtılarak en aza düşürmek ve alıcı su ortamına giden P emisyonu düzeylerinin ham elementsel fosforun 0,5 – 2 kg/t düzeyinde salınmasını ve alıcı su ortamına giden Cl emisyonu düzeylerinin ham elementsel fosforun 5 – 2 kg/t düzeyinde salınmasını sağlamaktır (bkz. Kısım 6.2.3.4).

Atık

MET'in amacı:

6.2.9 PCl_3 üretiminden kaynaklanan su distilasyon artıklarının emisyon düzeylerini ham elementsel fosforu 4 – 8 kg/t'u düzeyinde gerçekleştirmektedir (bkz. Kısım 6.2.3.5).

MET'in amacı:

6.2.10 PCl_3 üretiminden kaynaklanan distilasyon artıklarını yakmaktır (bkz. Kısım 6.2.4.8).

6.3 Silikonlar

6.3.1 Genel bilgiler

'Silikonlar' oldukça özel bir polimer türüdür. Kısmen inorganik bileşikte olmalarına rağmen, silikon molekülleri, yapılarının omurgasında organik bileşiklerin karakteristik elementi olan karbonun bulunmaması ve bunun yerine silikon atomlarına tutunan çeşitli organik gruplarıyla modifiye edilen değişken silikon ve oksijen atomlarının zincirinden oluşması nedeniyle polimerlerin çoğundan farklıdırlar. Endüstriyel öneme sahip silikonlarda bu gruplar çoğunlukla metil veya fenildir.

'Silikonların' bilimsel adı poliorganosiloksandır.

Silikonların pek çok üstün özelliği vardır. Genel olarak, metil silikonlar yüksek sıcaklıklara, morötesi radyasyona ve hava etkisiyle aşınmaya karşı organik polimerlerden daha kararlıdırlar. Bunlar ayrıca iyi dielektrik özelliklere sahip olmalarının yanı sıra, fiziksel özellikleri bakımından düşük sıcaklık bağımlılığına da sahiptirler.

Piyasada binlerce farklı silikon ürünü mevcuttur ve bir üretim mahallinde çoğunlukla binden fazla farklı silikon ürünü imal edilir.

Bu belgede ele alınan SIC silikonları, en önemli silikon bileşiği olan polidimetilsiloksan (PDMS) ile ilgilidir. Bu belgede sadece kısaca değinilen başka önemli silikonlar da vardır.

6.3.1.1 Kullanımları

Silikonlar pek çok farklı uygulamada kullanılırlar. Sızdırmazlık malzemeleri, elektrik izolatörleri, yağlayıcılar, elastomerler (yani kauçuklar), su geçirmez kaplamalar olarak veya cila, boya veya kozmetik ürünlerinde katkı maddesi olarak kullanılırlar.

Genel olarak, çok farklı silikon ürünleri beş ana ürün grubuna ayrılabilir:

- ara maddeler
- sıvılar
- ihtisas maddeleri (yapıştırıcılar/tutkallar, emülsiyonlar/köpük önleyiciler, kaplamalar için reçineler ve boya katkı maddeleri, köpük stabilizatörleri, emprenye maddeleri ve diğerleri)
- elastomerler (Isıyla Kürlenene Kauçuk – HCR, Sıvı Silikon Kauçuk – LSR, Oda Sıcaklığında Vulkanizasyon – RTV – bileşeni)
- sızdırmazlık malzemeleri.

Nihai kullanım açısından bakıldığında, silikon işkolu, silikonların kullanıldığı özel uygulamaya bağlı olarak binlerce mikro pazardan meydana gelmektedir.

6.3.1.2 Silikonların kullanımı ile ilgili toksikolojik ve çevresel hususlar

Aksi belirtilmediği müddetçe, aşağıdaki bilgiler Ullmann ansiklopedisinden alınmıştır [1, Ullmann, 2001].

Silikonların ve özellikle polidimetilsiloksanların (PDMS) toksikolojisi, silikonların tıpta ve tıp teknolojisinde olduğu kadar kozmetikte de kullanılıyor olmaları nedeniyle kapsamlı bir şekilde incelenmiştir.

Silikonların sıcak kanlı hayvanlara karşı inertsizliği bir dizi deneyle kanıtlanmıştır.

Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) ile Dünya Sağlık Örgütü (WHO) uzmanlarından oluşan bir panel, vücut ağırlığının kilogramı başına 1,5 mg PDMS'nin insanlar tarafından gıda katkı maddeleri şeklinde ve günlük olarak alınmasının sakıncasız olduğunu düşünmektedir.

Organofonksiyonel polisiloksanlar ile ilgili durumda, organofonksiyonel grupların reaktivitesine bağlı olarak toksik etkiler göz ardı edilememektedir. Trifloropropil grupları içeren polisiloksanlar, 280 °C'nin üzerindeki bir sıcaklığa ısıtıldıklarında toksik ayrışma ürünlerini açığa çıkarırlar. Kullanım koşullarında bu özellikler dikkate alınır.

Kullanım sonucunda çevreye sıvı ve uçucu siloksanlar yayılmaktadır. Toprak (arıtma çamuru) ve çökelti yutaktır ve siloksanlar bu çevresel bölmelerde iz miktarlarda bulunurlar. Siloksanların çevredeki organizmalar üzerinde zararlı etkileri yoktur. Siloksanlar nihai olarak silis, karbondioksit ve su halinde bozunurlar. Dolayısıyla, çevresel tehlike oluşturmadıkları değerlendirilmektedir.

Buna bağlı olarak, ihmal edilebilir fotokimyasal reaktiviteye sahip uçucu metil siloksanlar troposferik ozon oluşumuna ihmal edilebilir düzeyde katkı yaparlar. Bununla birlikte, metil siloksanların üretiminde kullanılan metilklorosilanlar havaya karışmaları halinde troposferik ozon oluşumuna katkı yapan maddelerdir.

6.3.1.3 Üretim kapasitesi

Avrupa'daki ham siloksan (yani polidimetilsiloksanlar veya PDMS) üretim kapasitesi Tablo 6.16'da verilmektedir.

Lokasyon	2004 yılı üretim kapasitesi
Barry, Birleşik Krallık	130000 ton PDMS ¹
Roussillon, Fransa	100000 ton PDMS ¹
Burghausen, Almanya	90000 ton PDMS ²
Leverkusen, Almanca	75000 ton PDMS ¹
Nünchritz, Almanya	30000 ton PDMS ¹
¹ 2002, <i>Silicones</i> 'tan, CEH Pazar Araştırması Raporu, SRI International 2003	
² 1999, <i>Silicones</i> 'tan, CEH Pazar Araştırması Raporu, SRI International 2000	

Tablo 6.16: Avrupa'daki ham siloksan (PDMS) üretim kapasitesi

6.3.1.4 Avrupa Silikon sanayiinin özellikleri

Avrupa'da 250'den fazla çalışana sahip olan dört büyük işletme (bir tanesi iki mahalde üretim yapan) orta büyüklükteki tesislerde silikonların üretimini gerçekleştirmektedir. Üretim süreci, kesintisiz işletimin gerçekleştirildiği çok amaçlı fabrikalarda yürütülmektedir. Silikon üretiminin gerçekleştirilmesi için bu büyük tesislerde istihdam edilen işgücünün sayısı çoğunlukla 120 ila 200 kişidir. Üretim süreci, ham klor maddesinin imal edildiği daha büyük bir kimya kompleksinin parçasını oluşturan tesislerde yürütülmektedir.

6.3.1.5 Ekonomi

2002 yılında küresel silikon pazarı toplamda 8000 milyon EUR düzeyine ulaşmış olup, bu rakam iki milyon tonun biraz daha üzerindeki bir üretim hacmine karşılık gelmektedir. 1995 ve 1998 yılları arasında, silikon üretiminin ortalama küresel büyüme oranı %6 civarında idi ve bunun büyük kısmı Asya'da gerçekleşmiştir.

2002 yılında ise, silikon satışlarının başlıca bölgeleri Avrupa (%33) ve Kuzey Amerika (%34) olmuştur.

6.3.2 Uygulanan proses ve teknikler

Bu bölümde, silikon üretiminde endüstriyel olarak kullanılan en önemli klorosilanlar olmaları nedeniyle metilklorosilanların üretim sürecine odaklanılmaktadır. Metilklorosilanlar, toplam silikon üretiminin %90'ından fazlasını oluşturmaktadır [1, Ullmann, 2001].

Endüstriyel silikon üretiminin ticari temeli, metilklorosilanın 1942 yılında icat edilmiş olan Müller-Rochow sentezi adlı bir proses ile doğrudan sentezinde yatmaktadır. Bu proseste, metilklorosilanlar (en önemli organoklorosilanların türetildiği silan karışımıdır), bir bakır katalizör yardımıyla elementsel silikonun metil klorür (CH_3Cl) ile tepkimeye girmesi yoluyla sentezlenir. CH_3Cl , metanolün (CH_3OH) hidrojen klorür (HCl) ile tepkimeye girmesi sonucunda üretilir. En önemlileri dimetildiklorosilan olan başlıca tepkime bileşiklerini saflaştırmak ve ayrıştırmak amacıyla metilklorosilan damıtılır. Dimetildiklorosilanın sulu ayrışımının (veya metanolizinin) ardından gerçekleştirilen polikondansasyon ile birlikte silikon polimerler oluşur. Avrupalı üreticiler PDMS'yi sadece sulu ayrışım prosesi ile imal etmektedirler. Metanoliz burada yalnızca tarihsel ilgisi nedeniyle belirtilmektedir. SiCl_4 ve HSiCl_3 'ün diğer bir sentezleme yöntemi ise Si'nin (hidro)klorinasyonudur. Prosesin ana aşamaları şunlardır:

- sabit yataklı reaktördeki HCl veya FeSi tepkimesi
- katıların söndürülmesi ve tepkime gazından giderilmesi
- buharlaştırma ve distilasyon.

Silikonların birçok işlem aşamasını içeren üretim süreci diğer SIC üretim proseslerine kıyasla oldukça karmaşık bir üretim prosesi olarak görülebilir (Şekil 6.14). Silikonların üretimindeki başlıca proses adımları şunlardır:

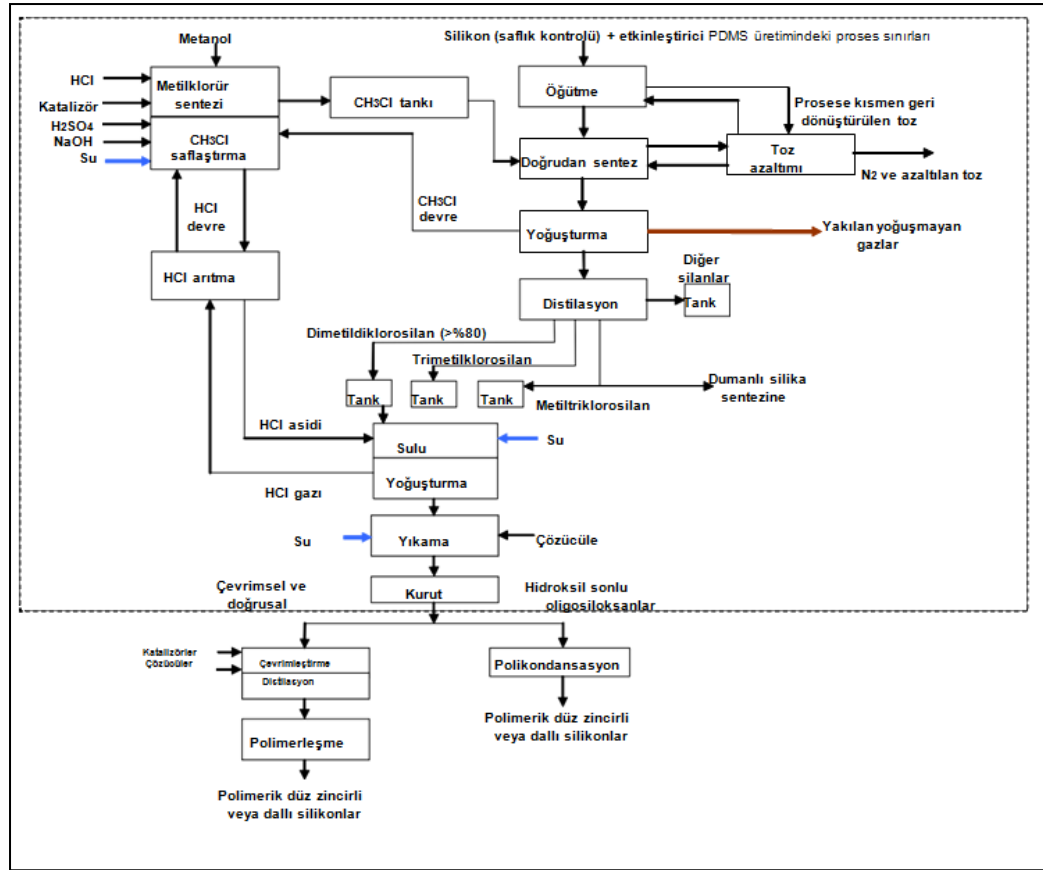
- metil klorür sentezi
- silikonun öğütülmesi
- doğrudan sentez (Müller-Rochow sentezi)
- distilasyon
- sulu ayrışım/yoğuşma veya metanoliz
- polimer sentezi (dengeli polimerleşme veya polikondansasyon).

İlk beş proses aşaması, daha sonraki proses aşamalarında binlerce silikon ürününe dönüşecek şekilde ek işlemlerden geçirilen **PDMS**'nin oluşmasını sağlar.

6.3.2.1 Yardımcı kimyasallar ve maddeler

Silikon üretiminin desteklenmesine yönelik olarak dizi yardımcı kimyasal ve madde kullanılmaktadır. Bunlar arasında aşağıdakiler yer alabilmektedir:

- belirli proses adımlarının inertleştirilmesi ve elementsel silikonun pompalanması için azot
- buhar üretimi veya kızgın yağ ısıtması ve tahliye havası yakma fırını için doğal gaz veya yakıt
- doğrudan sentezdeki ısı transferi için kızgın yağ
- tepkimeyi artırması için katalizör
- ısıtma için buhar
- proses ekipmanlarına güç verilmesi için elektrik
- kriyokondansasyon için soğutucu sıvılar/gazlar
- soğutma suyu
- sülfürik asit
- sodyum hidroksit veya sodyum karbonat.



Şekil 6.14: Silikonların üretimi ile ilgili proses adımları

6.3.2.2 Hammaddelerin veya yardımcı kimyasalların depolama ve elleçlemesi

Silikonların üretimindeki temel hammaddeler elementsel silikon, HCl ve metanoldür. Silikon üretiminde kullanılan yardımcı kimyasallar arasında katalizörler (ör. doğrudan sentezdeki bakır katalizör), etkinleştiriciler ve çözücüler bulunur.

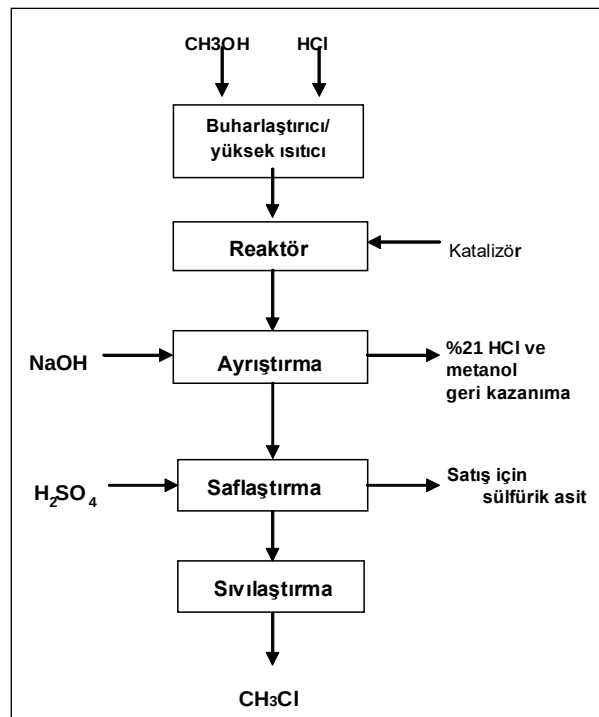
%98'den daha yüksek saflıktaki elementsel silikon (silikon metali de denir) fabrikaya kamyonlarla pelet halinde teslim edilir. Peletler kapalı stok sahasına veya doğrudan depolama silosuna boşaltılırlar. Elementsel silikonu yükleme alanından öğütücüye taşımak loderler veya mekanik taşıma cihazları (ör. kovalı elevatörler) kullanılır. Uygun boyutta elenmesinin ardından elementsel silikon, azot altında kapalı bir sistemde depolanır ve işlenir.

Diğer katı hammaddeler (katalizörler gibi) sahada variller veya diğer küçük ambalajlar içinde teslim edilir.

Siloksanların üretiminde kullanılan tüm sıvı malzemeler kapalı tanklarda depolanır ve kapalı boru tesisatıyla (azot inertizasyonu ile) nakledilir.

6.3.2.3 Metil klorür sentezi

Metil klorür (CH₃Cl) gaz veya sıvı fazda iken metanol (CH₃OH) ve hidrojen klorürden (HCl) sentezlenir (Şekil 6.15). Tepkimeyi artırmak için kullanılan katalizör bir üreticiden diğerine değişebilmektedir (ör. Al₂O₃, ZnCl₂). İşletme sıcaklıkları normalde 150 ila 200 °C'dir ve basınç aralığı 2 ila 3 bardır. Bu proses adımıyla kullanılan hidrojen klorür, sulu ayrışım prosesinden kısmen geri kazanılabilmektedir (bkz. aşağıdaki Bölüm 6.3.2.7).



Şekil 6.15: Metil klorür sentezi

Bu tepkimede metanolün dönüşümü neredeyse tamamlanmış durumdadır (%98 – 99). Yan ürün olarak dimetileter açığa çıkar. Tepkimeyen hidrojen klorür (%1-2) tepkime suyu ile birlikte hidroklorik asit olarak boşaltılır. HCl ve bazı durumlarda tepkimeyen metanol geri kazanılır ve prosese geri dönüştürülür.

Geride kalan iz miktardaki hidroklorik asit buharı, su ve az miktardaki dimetileter, sülfürik asit geri kazanım tesisinde geri kazanılabilecek şekilde sülfürik aside emdirilir.

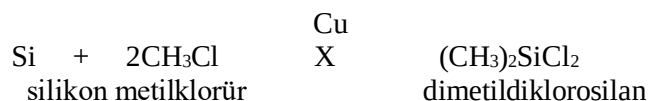
Metil klorür daha sonra kriyokondensasyon ile sıvılaştırılır ve doğrudan sentezde hammadde olarak kullanılması için depolama tanklarına gönderilir. Kriyokondensasyon, örnek olarak soğutucu sıvılar veya gazlar ile gerçekleştirilir. Alternatif olarak, metil klorür sıkıştırılabilir ve su yoğuşması aracılığıyla sıvılaştırılabilir.

6.3.2.4 Silikonun öğütülmesi

Silikon tozu, silikonların üretim prosesindeki temel hammaddedir. Doğrudan sentez işlemindeki teknoloji, elementsel silikon tozunun parçacık boyutunu belirlemektedir. Dolayısıyla, öğütme ünitesinde genellikle bir öğütücü ve parçacık boyutu dağılımını kontrol eden elek yer alır. Öğütme, düşük oksijen içerikli bir atmosferde veya patlamaların önlenmesi için başka özel teknik önlemler alınarak gerçekleştirilir.

6.3.2.5 Doğrudan sentez

Müller-Rochow prosesinde, elementsel silikon tozu, aşağıdaki denkleme göre dimetildiklorosilan (tepkime verimi tipik olarak >%78'dir) üretimi için akışkan yataklı reaktörde (ana katalizör olarak bakırın kullanıldığı) metil klorür ile tepkimeye girer:



İşletme sıcaklıkları normalde 280 ila 330 °C'dir. Elementsel silikonda bulunan safsızlıklar ve kullanılan katalizörler, kimyasal tepkimenin performansında büyük etkiye sahiptir. Kullanılan elementsel silikona ve katalizörlere ait şartnamelerin ayrıntıları gizlidir.

Tepkimenin başlıca yan ürünleri metiltriklorosilan (%5 – 12) ve trimetilklorosilandır (%2 – 4). Diğer yan ürünler ise, metilhidrojendiklorosilan ($\text{CH}_3\text{HSiCl}_2$), dimetilhidrojenklorosilan ($(\text{CH}_3)_2\text{HSiCl}$), tetrametilsilan, tetraklorosilan, disilan, trisilan ve silikonsuz bileşiklerdir.

Silikon, bakır ve diğer kokatalizörlerin karışımı (katalizör bileşimine ilişkin ayrıntılı bilgiler gizlidir), kızgın metil klorür (kızdırılmadan önce buharlaştırılan sıvı metil klorür) ile birlikte sürekli olarak akışkan yataklı reaktöre beslenir. Elementsel silikonun partikül boyutu <1 mm'dir ve böylece ürün ayrıştırması ve daha fazla ürün emisyonu gerçekleşmez.

Tepkimeden çıkan gaz; dimetildiklorosilan, yan ürünler ve tepkimemiş metil klorürden oluşur. Siklonlar ve/veya torba filtreler, reaktörden çıkan tozu (ör. silikon, bakır, silikon safsızlıklarından oluşan) ayrıştırır ve böylece sadece gaz halindeki maddeler proseste kalmaya devam edebilir. Ayrıştırma işleminden geride kalan artıklar kısmen reaktöre geri dönüştürülür (Şekil 6.14).

Toz içermeyen gaz halindeki ürünler, tepkimemiş metil klorürün özütlenmesi için yoğunlaştırıcılardan geçer ve daha sonra prosese geri dönüştürülürler (Şekil 6.14). Yoğusturulamayan gazların çoğu (esasen azot, hafif hidrokarbonlar ve küçük miktarlarda metil klorür) sahada veya saha dışında yakılır.

Doğrudan sentez adımı, geri kazanılan ve özellikle de distilasyon adımıyla kullanılan net enerji üreticisidir.

6.3.2.6 Distilasyon

Elde edilen metilklorosilanların büyük bölümü, aşağıda örneklendiği gibi yüksek saflıktaki metilklorosilanların geri kazanılması amacıyla birkaç sütunda damıtılır:

• dimetildiklorosilan:	%78 – 90
• metiltriklorosilan:	%5 – 12
• trimetilklorosilan:	%2 – 4
• metilhidrojenodiklorosilanlar:	%2 – 5
• dimetilhidrojenoklorosilanlar:	<%1
• tetrametilsilan:	<%1
• tetraklorosilan:	<%1.

Üst düzeydeki saflık gereksinimlerine bağlı olarak, bazı ayrıştırma işlemleri zordur ve çok sayıda ayrıştırma evresinin gerçekleştirildiği sütunları gerektirirler.

Metilklorosilan karışımının ayrıştırılması enerji yoğun bir süreçtir. Doğrudan prosesten elde edilen iki başlıca ürün olan dimetildiklorosilan ve metiltriklorosilan arasındaki kaynama noktaları farkı 4 °C'dir.

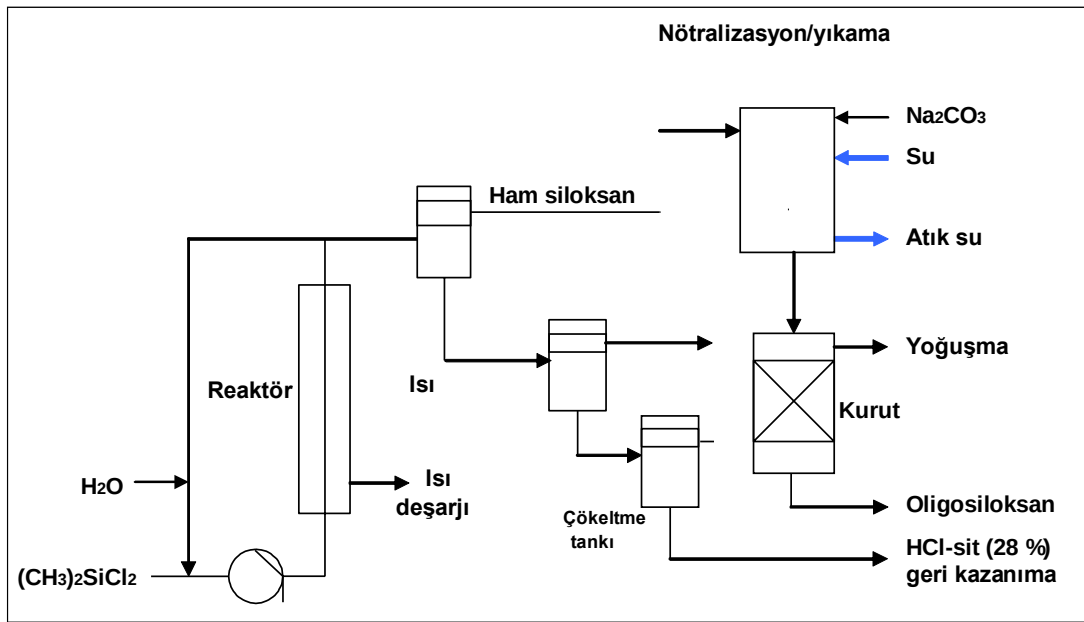
Su ile temas ettiğinde aşındırıcı hidroklorik asidi oluşturacak şekilde kolayca hidrolize olan klorosilanların oldukça tepken niteliğe sahip oldukları düşünüldüğünde, tepkime üst düzeyde regüle edilir ve kontrol altında tutulur ve prosesin normal işletme koşullarının sınırlarında tutulmasını sağlayacak şekilde tasarlanır.

6.3.2.7 Sulu ayrışım/yoğuşma veya metanoliz

Farklı ürün ve yan ürünlerin distilasyon ile ayrıştırılmasının ardından dimetildiklorosilan, polidimetilsiloksan (PDMS) üretmek amacıyla hidrolize edilir. Metil-klorosilanda bulunan klor atomu, daha yüksek moleküler ağırlığa sahip siloksanları üretmek için daha sonraki yoğuşurma tepkimelerinin temeli olan bir OH grubu ile ikame edilir.

Dimetildiklorosilanın tam hidrolizi, çevrimsel dimetilsiloksanlar ve hidroksil sonlu doğrusal dimetilsiloksanlardan oluşan bir oligomer karışımını açığa çıkarır.

Su ya da metanol ve su karışımı ile tam sulu ayrışım işlemi, doymuş hidroklorik asit ile sıvı halde veya gaz halde sürekli olarak gerçekleştirilir. Sıvı halde gerçekleşen sulu ayrışım, çevrimsel ve doğrusal oligomerik dimetilsiloksanları açığa çıkarır (oran hidroliz koşullarına bağlıdır). Suda çözünmeyen siloksan ürünleri ayrıştırılır ve saflaştırılır.



Şekil 6.16: Dimetildiklorosilanın oligosiloksan olarak sulu ayrışımına örnek

Sulu ayrışım, HCl'nin geri kazanımı için geri dönüştürülen hiperazeotropik hidroklorik asidi açığa çıkarır. Üretilen gaz halindeki hidrojen klorür, doğrudan metil klorür sentezi için kullanılabilir.

Sıvı hal tepkimelerinde elde edilen sulu hidrojen klorür, kalitesine bağlı olarak satılabilir veya geri kazanılabilir ve proseste yeniden kullanılabilir. Çoğu durumda, geri kazanım yalnızca büyük hacimler söz konusu olduğunda için ekonomiktir. Dimetildiklorosilanın sulu ayrışımından gaz halindeki hidrojen klorürün geri kazanılması, örnek olarak sulu ayrışım prosesine entegre edilir. HCl geri kazanımı düşük üretim hacimlerinde ekonomik değildir. Bu durumlarda, hidrojen klorür nötralize edilir ve kanalizasyon sistemine deşarj edilir.

6.3.2.8 Polimer sentezi

Polimer sentezinde PDMS, proses koşullarına bağlı olarak farklı polimerik yapıları meydana getirir. Ham PDMS'den başlayarak belirli bir fabrikada 4000'den fazla farklı ürün üretilmektedir.

Silikon polimerler, istenen nihai ürüne bağlı olarak iki şekilde sentezlenebilir:

- dengeli polimerleşme
- polikondansasyon.

6.3.2.8.1 Dengeli polimerleşme

Çevrimleştirme tepkimesinde, çevrimsel dimetilsiloksanları polidimetilsiloksan polimer zincirlerine dönüştürmek için dengeli polimerleşmeden yararlanılır.

Sulu ayrışım prosesinden elde edilen ürünler hem doğrusal hem de çevrimsel siloksanlardan oluştuğu için, oligomerik karışımın damıtılması veya tamamen çevrimsel molekül yapılarına dönüştürülmesi gerekir. Bu işlem, sulu ayrışım karışımının potasyum hidroksit veya diğer katalizörler ile bir çözücü karışımının içinde ısıtılmasıyla gerçekleştirilebilir. Katalizörler, Si-O-Si bağlarının parçalandığı ve yeniden oluşturulduğu (çevrimleştirme) bir dengeli tepkimeyi tetikler.

Kolayca uçucu olan çevrimsel dimetilsiloksanlar sürekli olarak damıtıldıklarından dolayı denge, istenen çevrimsel siloksanın lehine olan yöne geçirilir ve böylece siloksan karışımının tamamı nihai olarak çevrimsel dimetilsiloksana dönüştürülür. Üç işlevli safsızlıklar muhafaza edilirler.

Elde edilen basit çevrimsel organosiloksanların karışımından, polimerizasyon için kullanılabilen ultrapür oktametilsiklotetrasiloksan (D₄) damıtılır. Diğer siklosiloksanlar dengeleme prosesine geri dönüştürülür veya piyasaya arz edilir.

D₄'ün polimerizasyonu, anyonik ya da katyonik olarak gerçekleştirilebilir. KOH başta olmak üzere alkali metal hidroksit yapılan anyonik polimerizasyon endüstriyel öneme sahiptir. KOH ve suyun varlığında, çevrimsel organosiloksanlar bir ara ürün vasıtasıyla doğrusal hidroksil grubu sonlu polidimetilsiloksan zincirlerine dönüştürülürler. Karışımın nötralizasyonunun ardından geride kalan siklosiloksanlar damıtma ile ayrıştırılır. Fonksiyonel polimerlerin edilmesi amacıyla başka hammaddeler eklenebilir.

Siklosiloksanların katyonik polimerizasyonu, güçlü protonik veya Lewis asitleri ile gerçekleştirilir. Sülfürik asit endüstriyel olarak önemli bir katalizördür.

6.3.2.8.2 Polikondansasyon

dengeli polimerleşme için tercih edilen başlangıç maddeleri çevrimsel siloksanlar iken, polikondansasyon sadece hidroksil-sonlu doğrusal oligomerler ile mümkündür. Polikondansasyon tepkimesi, fosfonitrilik klorür gibi bir asit katalizörünün varlığında normal sıcaklıklarda gerçekleşir ve nötralizasyon ile tamamlanır.

Polikondansasyon, vakum altında damıtılan ve atık su olarak deşarj edilen küçük miktardaki tepkime suyunu açığa çıkarır.

Dimetildiklorosilana dayalı doğrusal polisiloksanların üretimine benzer şekilde, dallı siloksanlar da üç ve dört işlevli birimlerin eklenmesiyle üretilir. Polisiloksanların viskozitesi, artan dallanma ile önemli ölçüde yükselir. Buna bağlı olarak bazı durumlarda, bu yüksek viskoziteli sıvıların işlenmesi için çözücülerin eklenmesi gerekir. Bu çözücüler, üretim prosesinden mümkün olduğu ölçüde geri kazanılmalıdır.

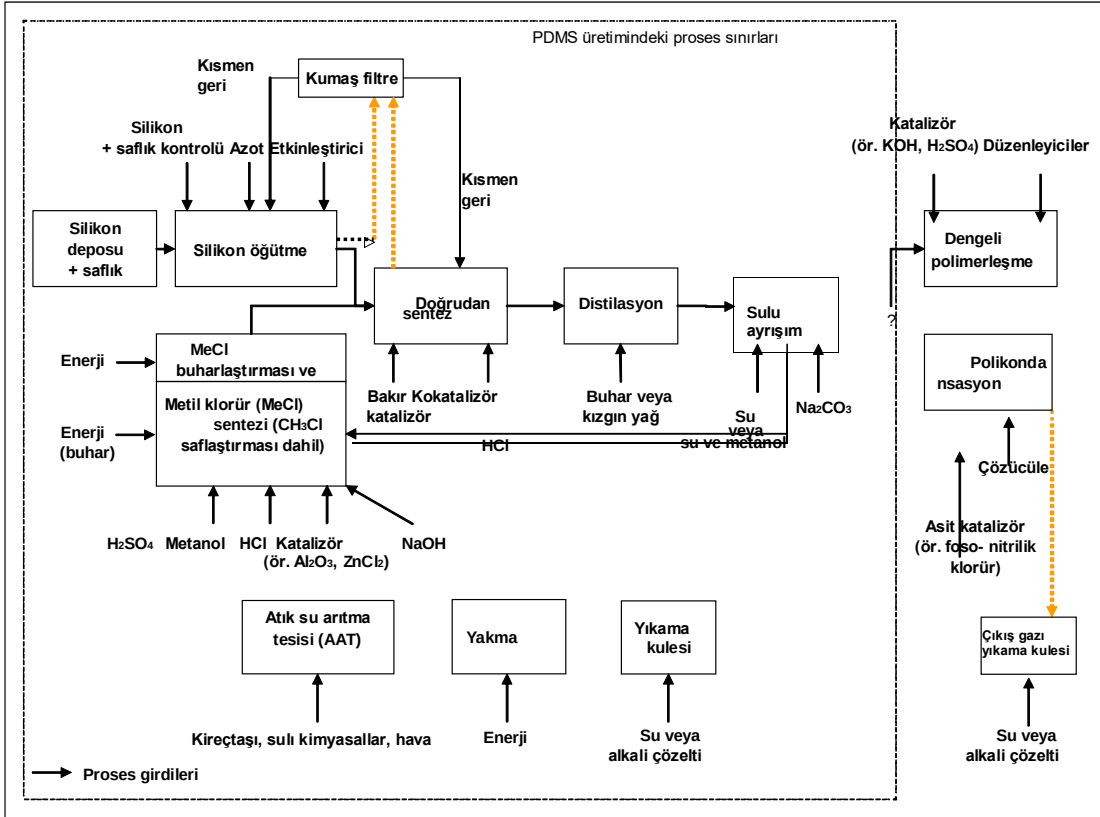
Elde edilen siloksan ürününün türü, moleküler ağırlığa ve dalların ve moleküler ağırların

sayısına bağlı olarak değişmektedir. Başlıca ürün grupları silikon sıvıları, reçineler, elastomerler ve emülsiyonlardır.

6.3.3 Tüketim ve emisyon düzeyleri

6.3.3.1 Ham maddeler, yardımcı kimyasallar, enerji ve su tüketimi

Silikonların üretiminde hammadde, yardımcı kimyasal, enerji ve su tüketimi Şekil 6.17’de gösterilmektedir. Bu şekilde, PDMS üretiminin proses sınırlarını gösterilmektedir. Bu sınırların dahilinde, Avrupa’daki neredeyse tüm üretim tesislerinin proses adımları hemen hemen aynıdır. Farklı silikon ürünlerine bağlı olarak (4000’den fazla), polikondansasyon ve polimerizasyon, doğrudan karşılaştırılamayan farklı işlem adımları olarak görülmelidir.



Şekil 6.17: Silikonların üretiminde hammadde, yardımcı malzeme, enerji ve su tüketimi

6.3.3.1.1 Hammadde ve yardımcı kimyasalların tüketimi

Doğrudan sentezde, elementsel silikonun %85 – 95’i, %78 - 90 onraında dimetildiklorosilanlardan oluşan metilklorosilan monomerlerine dönüştürülür. Sulu ayrışım tepkimesi neredeyse nicelikselidir. HCl ve metanol verimi >%94’tür. Doğrudan sentezdeki katalizör tüketimi, elementsel silikon tüketiminin %1 -4’ünü (ağırlıkça) temsil eder.

6.3.3.1.2 Enerji tüketimi

Silikon üretiminde kullanılan enerji kaynakları elektrik, buhar (1,2 bar, 6 bar, 10 bar ve 30 bar) ve doğalgazdır.

Elektrik; pompaları, kompresörleri, çalkalayıcıları ve diğer elektrik motorlarını

çalıştırmak için kullanılır.

Doğrudan sentez, geri kazanılarak buhara dönüştürülen ve özellikle de distilasyon adımıyla kullanılan net enerji üreticisidir.

Doğal gaz esasen havalandırma gazı yakma ünitelerini çalıştırmada kullanılır.

Silan distilasyonundaki yardımcı madde tüketimi, yakalama metodolojisi ile optimize edilmiştir. PDMS üretimindeki elektrik tüketimi yaklaşık 23 – 30 MJ/kg PDMS'dir. Buhar, merkezi üniteler tarafından sağlandığı veya dahili ısı değişimi ile geri kazanıldığı için buhar tüketimine ilişkin tahmin yapılamamaktadır. Her fabrika sahası, enerji tüketimini optimize etmek için kendi özgün çözümüne sahiptir.

6.3.3.1.3 Su tüketimi

Silikonların üretiminde aşağıdaki amaçlarla su kullanılır:

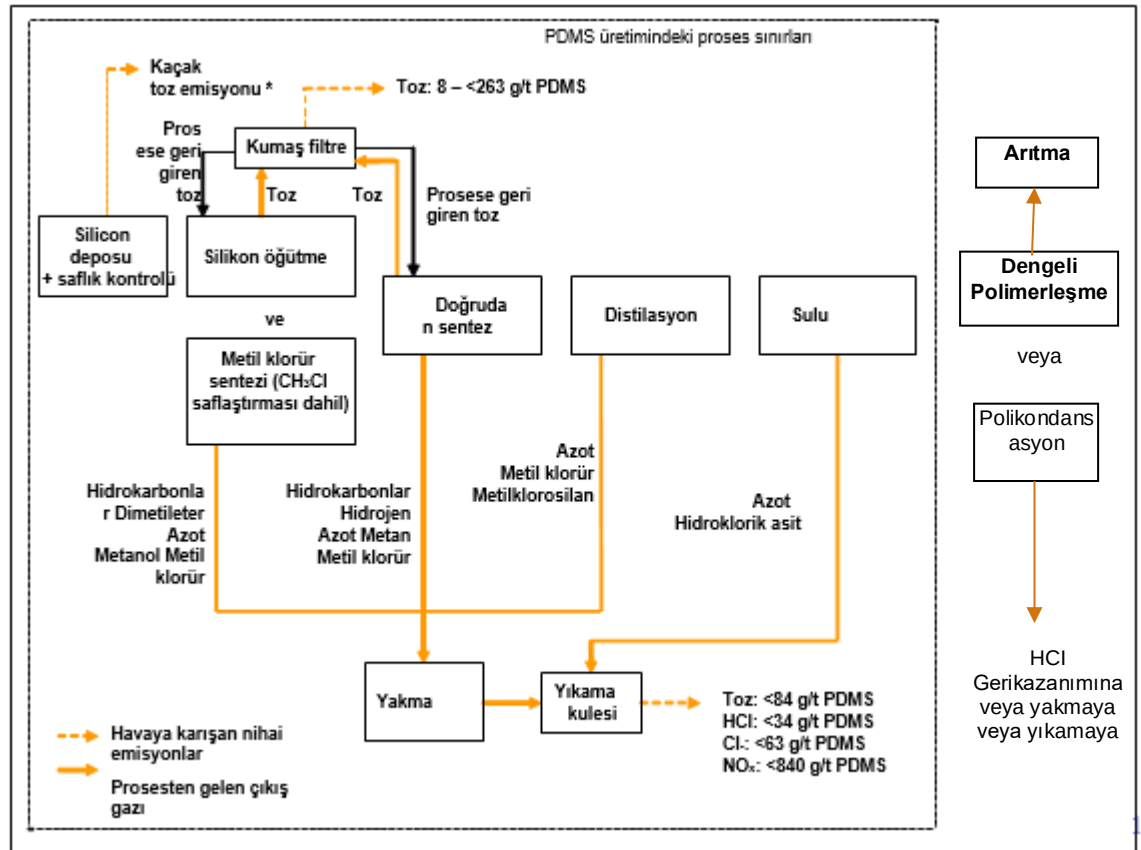
- yıkayıcılarda atık gazların yıkanması
- dimetildiklorosilanın hidrolizasyonu
- ekipmanların temizlenmesi
- ekipmanların soğutulması
- PDMS yıkaması.

Su miktarları, mamul ürünlere kadar tüm imalat süreci için ölçülür. Su kullanımı optimize edilir

Proses suyunun maksimum özgül tüketimi yaklaşık olarak 20 m³/t PDM''dir.

6.3.3.2 Hava emisyonları

Silikonların üretiminden havaya yayılan emisyonlar Şekil 6.18'de verilmektedir. Sunulan spesifik veriler, sulu ayrışım ile biten PDMS üretimine ilişkindir. Polikondansasyon ve polimerizasyon proses adımları dahil edilmemiştir.



Şekil 6.18: Silikonların üretiminden havaya yayılan emisyonlar

Hammadde stokları (ör. silikon), difüz toz emisyonlarının kaynağı olabilmektedir.

Elementsel silikonun öğütülmesi, depolaması ve elleçlemesinden kaynaklanan çıkış gazı. Elementsel silikonun öğütülmesi, depolaması ve elleçlemesinden kaynaklanan toz yüklü çıkış gazı akışları, havaya tahliye edilmeden önce çıkış gazı filtrelerine yönlendirilirler. Arıtılmış çıkış gaz akışlarındaki toz yoğunluğu genellikle 8 – <263 g/t PDMS aralığındadır (bu oran, yaklaşık olarak 10 – 50 mg/Nm³ aralığına tekabül etmektedir. Sektörde, karşılaştırılabilir sonuçlar vermesi nedeniyle mg/Nm³ yerine g/t PDMS kullanımı tercih edilmektedir – elementsel silikonu taşımak için farklı miktarlarda azot kullanılması nedeniyle, mg/Nm³ kullanımı silikon üreticileri arasında karşılaştırılabilir sonuçlar vermez). Filtre edilen elementsel silikon tozu geri dönüştürülür; ör. doğrudan sentez prosesine geri döner.

Metil klorür sentezinden kaynaklanan çıkış gazı Metil klorür sentezinden ve CH₃Cl saflaştırma ünitesinden kaynaklanan gaz akışı esasen azot (%87 – 89) ve dimetileter (%10), metil klorür (%1 – 3), metanol ve is miktarda hidrokarbondan oluşur. Bileşimimine bağlı olarak, metil klorür sentezinden ve CH₃Cl saflaştırma ünitesinden kaynaklanan atık gaz, yakma ünitesinde arıtılır. Yakma işleminin ardından, çıkış gazı bazı durumlarda toz ve klorürlü türlerin emisyonlarını en aza indirmek için alkali koşullar altında bir yıkama kulesinde arıtılır.

Doğrudan sentezden kaynaklanan çıkış gazı Doğrudan sentezden kaynaklanan gaz akışı esasen azot (%87 – 80), metan (%10-20), azot (%5), hidrokarbon (%1-2) ve metil klorürden (%1) oluşur. Bileşimimine bağlı olarak, doğrudan sentezden kaynaklanan atık gaz, yakma ünitesine gönderilir.

Distilasyondan kaynaklanan çıkış gazı Distilasyon adımıyla kaynaklanan çıkış gazı akışında azot, metil klorür ve metilklorosilan bulunur. Bileşimimine bağlı olarak, atık gaz yakma ünitesine gönderilir veya su ile yıkanır.

Sulu ayırışmdan kaynaklanan çıkış gazı Sulu ayırışım prosesinden kaynaklanan çıkış gazında esasen azot ve hidroklorik asit bulunur. Çıkış gazı akışı, hidroklorik asidin giderilmesi için yıkama kulesinde arıtılır.

Polikondansasyondan kaynaklanan çıkış gazı Yüksek moleküler doğrusal veya dallı silikonların üretiminde polikondansasyon adımıyla kaynaklanan çıkış gazı akışlarının bileşim ve hacmi önemli ölçüde değişebilmektedir. Arzu edilen silikon nihai ürününe bağlıdır ve bu nedenle emisyonların en aza düşürülmesi için aşağıdaki atık gaz arıtma işlemleri gereklidir:

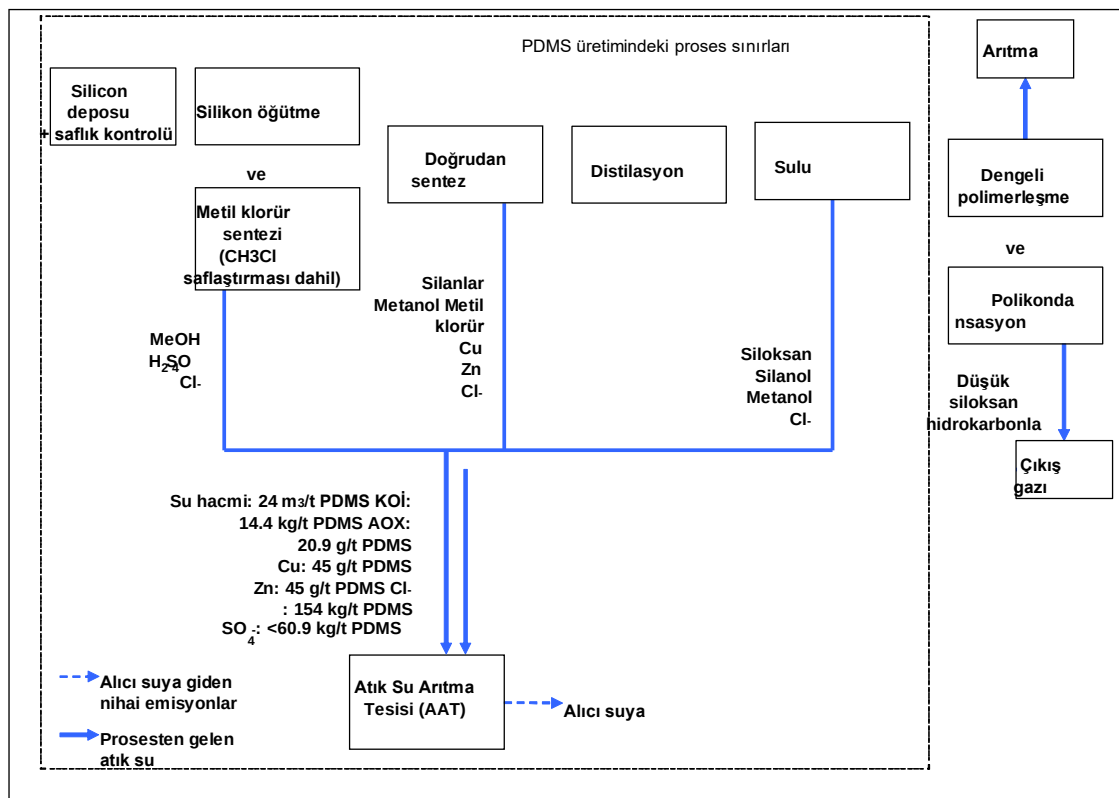
- çıkış gazı HCl ve iz miktarda klorosilan ile yüklüyse, HCl geri kazanılır ve prosese geri dönüştürülür
- çıkış gazı hidrokarbonlar (ör. > %5) ve silanlarla (ör. > %5) fazlaca yüklüyse, yakma ünitesine yönlendirilir.
- düşük siloksan ve hidrokarbon yüküne sahip çıkış gazı akışları ise çıkış gazı yıkama kulesine yönlendirilir. Sonuçta açığa çıkan atık su, atık su arıtma tesisine deşarj edilir.

6.3.3.3 Su emisyonları

PDMS üretiminden suya karışan emisyonlar Şekil 6.19'da verilmektedir.

PDMS üretiminin başlıca atık su kaynakları şunlardır:

- metil klorür sentezi
- doğrudan sentez
- kendisini saflaştırmanın takip ettiği sulu ayırışım/yoğuşurma.



Şekil 6.19: PDMS üretiminden suya karışan emisyonlar

Not 1: Şekil 6.19’da atık su emisyonlarıyla ilgili olarak gösterilen spesifik veriler, arıtma öncesindeki maksimum atık su hacmi ve safsızlık değerleridir ve yalnızca PDMS üretimine atıfta bulunurlar (yani polimerizasyon ve polikondansasyon adımları hariçtir).

Not 2: veriler, AAT'nin su girdisine atıf yapar.

Not 3: atık su arıtımı iki adımda gerçekleştirilir: PDMS üretiminden gelen atık su, ağır metaller ile yağların uzaklaştırılması için çöktürme/topaklaştırma ve ardından sedimantasyon ile ön arıtmadan geçirilir. Bu ön arıtma işleminden sonra atık su, diğer üretim proseslerinden gelen su ile birlikte biyolojik adımda saflaştırılır. Bir olguda, atık su belediye atık su arıtma tesisinde tesis sınırlarının dışında arıtılmaktadır.

Doğrudan sentez adımımdan kaynaklanan atık suda bulunan ana organik safsızlıklar siloksan, metanol ve metil klorürdür. Hidroliz ve metil klorür sentezinden kaynaklanan ana organik safsızlıklar siloksanlar, silanol ve metanoldür. Atık sudaki inorganik safsızlıklar, farklı katalizörlerin ve diğer katkı maddelerinin kullanılmasından kaynaklanır. Atık suda bulunan ana inorganik bileşikler bakır, çinko, klorürler ve sülfatlardır.

Tablo 6.17’de sedimantasyon sonrasındaki tipik bakır ve çinko yoğunlukları verilmektedir.

Para metre	Yoğunluk (mg/l)
Cu	<0,5
Zn	<2

Tablo 6.17: Sedimentasyon sonrasında metal yoğunlukları

Sedimentasyondan sonra kalan atık, organik artıkların ve metal bileşiklerinin bir karışımıdır. Çamur, bertaraf edilmeden önce yakma yoluyla veya özel bir tehlikeli atık bertarafı tesisinde susuzlaştırılır.

Atık suyun nihai saflaştırması, normal olarak sahadaki diğer üretim proseslerinden gelen atık su veya belediye atık suyu ile beraber bir biyolojik arıtma tesisinde gerçekleştirilir.

6.3.3.4 Yan ürünler ve katı atıklar

6.3.3.4.1 Yan ürünler

Tablo 6.18 silikonların üretiminden elde edilen yan ürünlerin olası kullanımını göstermektedir.

Yan ürün	Proses kaynağı	Olası kullanım
H ₂ SO ₄	Metil klorür sentezi	Şirket dışı satışlar ve dahili kullanım
Metiltriklorosilan	Doğrudan sentez	Şirket dışı satışlar (ör. pirojenik silisin veya ihtisas silikonlarının sentezi) ve dahili kullanım
Trimetiltriklorosilan	Doğrudan sentez	Şirket dışı satışlar (ör. ihtisas silikonlarının veya heksametildisilazanın sentezi) ve dahili kullanım
Diğer silanlar	Doğrudan sentez	Şirket dışı satışlar (ör. ihtisas silikonlarının veya ihtisas silanlarının sentezi) ve dahili kullanım
HCl	HCl arıtma	Metil klorür üretiminde harici satışlarda geri dönüşüm

Tablo 6.18: Silikonların üretiminden elde edilen yan ürünlerin olası kullanımı

6.3.3.4.2 Atıklar

Doğrudan sentezden dolayı açığa çıkan artıklar siloksanları, elementsel silikonu ve ağır metalleri içerir.

Sulu ayrışımdan kaynaklanan başlıca artıklar siloksanlardır.

Klorosilan **distilasyonundan** açığa çıkan artıklar esas olarak hidrokarbonları ve klorosilanları içerir.

Yakılan, katı atık depolama sahasına gönderilen veya proses sınırlarının dışında geri dönüştürülen atık miktarı bir silikon kurulumundan diğerine değişmektedir. Bir tesiste açığa çıkan toplam atık miktarı 46 – 313 kg/t PDMS aralığındadır. Tesisler arasındaki bu farklılıklara aşağıdakiler yol açar:

- proses koşullarındaki farklılıklar
- proses sınırları dahilindeki geri dönüşüm farklılıkları
- lokal altyapı (ör. diğer üretim akışlarındaki yan ürünlerin dahili kullanımı, merkezi yakma, atık sahasının varlığı ve bertaraf seçenekleri)
- maliyet faktörleri.

Proses sınırları dahilinde yüksek düzeyde geri dönüşüme sahip olan şirketler, en düşük atık hacmine ve dolayısıyla normal olarak proses sınırları dışında daha düşük geri dönüşüm düzeyine sahiptirler. Atık hacmi yüksek olan şirketlerin proses sınırlarının dışında geri dönüşüm yapma olasılığı daha yüksektir.

6.3.3.5 Gürültü

Silikon üretimindeki başlıca gürültü kaynağı, elementsel silikonun öğütülmesinden ve kompresörlerden kaynaklanmaktadır. Öğütücü ve kompresörlere uygulanan kaplama, tesisdeki gürültü düzeyinin azaltılmasına yönelik bir önlemdir.

6.3.4 MET tespitinde göz önüne alınması gereken teknikler

6.3.4.1 Elementsel silikonun silolarda depolanması

Tanım

Sahaya ulaşılması üzerine, elementsel silikon rüzgar ve yağmura karşı korunaklı silolarda veya kapalı alanlarda depolanır. Öğütülen elementel silikon mutlaka silolarda depolanır.

Üreticilerden bir adedi, elementsel silikonu ana silolarda depolamakta ve topak haldeki elementsel silikonun ana siloya yüklenmesi sırasında toz emisyonlarını en aza indirmek için torba filtre kullanmaktadır. Diğer bir üretici ise, öğütme tesisinin yanındaki bir depolama binasını kullanmakta veya özel şekillendirilmiş elementsel silikonu ana silolara almaktadır.

Elde edilen çevresel yararlar

- difüz elementsel silikon tozu emisyonlarının indirgenmesi

Çapraz-medya etkileri

- yok.

6.3.4.2 Yakalama metodolojisi ile kaynak tüketimi optimizasyonu

Tanım

PDMS üretim prosesinde kullanılan enerji kaynakları elektrik, buhar (1,2 bar, 6 bar, 10 bar ve 30 bar) ve doğalgazdır (çoğunlukla havalandırma gazı yakma ünitelerinin çalıştırılmasında). Müller-Rochow sentezinden elde edilen enerji, örnek olarak buhara dönüştürülmektedir. Silan distilasyonundaki yardımcı madde tüketimi, yakalama metodolojisi ile optimize edilmiştir. Analizden elde edilen veriler gizlidir. Elektrik; pompaları, çalkalayıcıları ve diğer elektrik motorlarını çalıştırmak için kullanılır.

Yakalama metodolojisi hakkında daha fazla bilgi edinmek için lütfen bkz. Kısım 4.8.1.

Elde edilen çevresel yararlar

- yardımcı madde tüketiminin azaltılması.

Çapraz-medya etkileri

- yok.

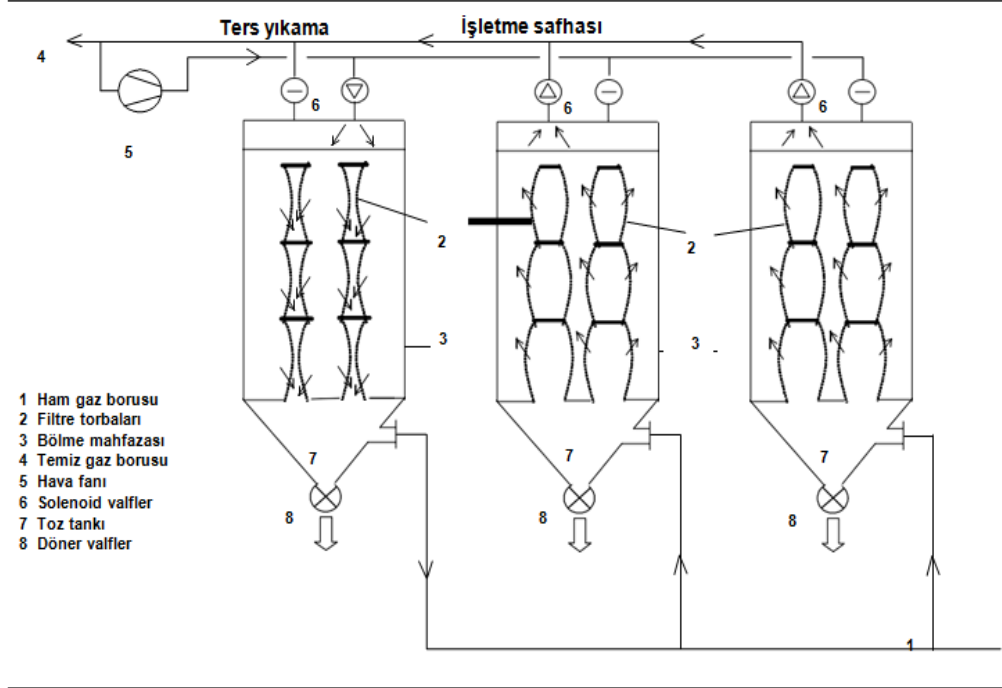
Referans literatür

[18, Avrupa EKÖK Bürosu, 2004].

6.3.4.3 Elementsel silikonun öğütülmesi, depolaması ve elleçlemesi için kuru toz giderme sistemi

Tanım

Elementsel silikonun öğütülmesi, depolaması ve elleçlemesinden dolayı havaya karışan emisyonların azaltılması için filtrasyon sistemleri kullanılmaktadır. Bu amaçla genel olarak kumaş filtreler kullanılmaktadır. Kumaş filtre sisteminin örneği Şekil 6.20’de verilmektedir.



Şekil 6.20: Silikonların üretiminde kullanılan kumaş filtre sistemi

Avrupa’da bulunan her silikon üreticisinin kendi filtrasyon sisteminde 5 ila 20 kumaş filtre (genellikle her nokta kaynakta (örneğin silo, öğütücü) bir adet) bulunmaktadır.

Ayrıştırılan toz toplanır ve prosese geri dönüştürülür (doğrudan sentez).

Kumaş filtrelerin tarifi Kimya Sektöründeki Ortak Atık Su ve Atık Gaz Arıtma/Yönetim Sistemlerinin Mevcut En İyi Tekniklerine ilişkin Referans Belgesinde [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003] verilmektedir.

Elde edilen çevresel yararlar

- havaya yayılan toz emisyonlarının azaltılması
- ayrıştırılan tozun prosese geri dönüştürülmesi yoluyla ham elementsel silikon tüketiminin azaltılması

Çapraz-medya etkileri

Kumaş filtrelerin kullanımı ile ilişkili çapraz medya etkileri hakkındaki genel bilgiler Kimya Sektöründeki Ortak Atık Su ve Atık Gaz Arıtma/Yönetim Sistemlerinin Mevcut En İyi Tekniklerine ilişkin Referans Belgesinde [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003] sunulmaktadır.

Operasyonel veriler

Sektörde, silikon üretimi yapan bir fabrikanın kumaş filtre kullanımı sayesinde 5 mg/Nm³ gibi düşük bir oranı elde etmiş olduğu, ancak bu oranın tutarlı olmadığı ve 20 mg/Nm³ düzeyinin ulaşılması oldukça zor bir emisyon düzeyi olduğu bildirilmektedir (Almanya, Almanya’da yer alan bir fabrikanın 20 mg/Nm³ hedefini kolayca karşıladığını belirtmektedir). Sektörde, silikon üretimindeki tozun özelliklerinden (çok ince ve çok aşındırıcı toz olması) dolayı kumaş filtre üreticilerinin 20 mg/Nm³’ün altındaki seviyeleri garanti edemediği belirtilmektedir. Yapılan ölçümlerin büyük bölümü (yılda bir ila üç numune), 5 ila 20 mg/Nm³ arasındaki seviyelerin yanı sıra 50 mg/Nm³’e kadar ve hatta daha yüksek seviyeleri de göstermektedir.

Filtrelerin yüklenmesi, üretim prosesi sırasında büyük ölçüde değişiklik göstermektedir.

Kumaş filtreler sayesinde genel olarak elde edilen emisyon düzeyleri 2 – 10 mg/Nm³’tür [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

Kumaş filtrelerin kullanımı ile ilişkili operasyonel veriler hakkında daha fazla bilgi için, Kimya Sektöründeki Ortak Atık Su ve Atık Gaz Arıtma/Yönetim Sistemlerinin Mevcut En İyi Tekniklerine ilişkin Referans Belgesine [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003] bakınız.

Uygulanabilirlik

Uygulanabilirlik hakkındaki genel bilgiler Kimya Sektöründeki Ortak Atık Su ve Atık Gaz Arıtma/Yönetim Sistemlerinin Mevcut En İyi Tekniklerine ilişkin Referans Belgesinde [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003] sunulmaktadır.

Ekonomi

Ekonomi hakkındaki genel bilgiler Kimya Sektöründeki Ortak Atık Su ve Atık Gaz Arıtma/Yönetim Sistemlerinin Mevcut En İyi Tekniklerine ilişkin Referans Belgesinde [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003] sunulmaktadır.

Uygulamanın itici gücü

- yerel yönetmelikler.

Örnek fabrikalar

- Roussillon, Fransa’da bulunan Rhodia Silicones.

Referans literatür

[21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

6.3.4.4 Doğrudan sentez kimyasının optimizasyonu

Tanım

Doğrudan sentez ile ilgili katalizör sistemi, reaktör tasarımı ve fiziksel parametreler, yakma işlemini gerektiren hafif hidrokarbonların oluşumunu en aza indirecek şekilde optimize edilmiştir. Söz konusu optimizasyonların ayrıntıları üreticiye özeldir ve bu nedenle gizlidir.

Elde edilen çevresel yararlar

- yanmaya gönderilen atık miktarının azaltılması
- kaçak VOC emisyonlarının azaltılması

Operasyonel veriler

Doğrudan sentezde kullanılan kimya bilgileri gizlidir ve bu nedenle operasyonel veriler sunulamamaktadır.

6.3.4.5 Su ısı eşanjörleri ile yoğuşturulan metil klorürün geri kazanımı

Tanım

Bir fabrikada, MeCl, N₂ ve klorosilanların yer aldığı damıtma sonrası çıkış gazı, yakılmadan önce, ilk olarak su soğutmalı bir yoğusturucu ve ardından amonyak soğutmalı bir yoğusturucu aracılığıyla yoğusturulmaktadır.

Diğer bir fabrikada ise, su yoğusturucuları metil klorürün yeniden kullanılmak üzere geri kazanımını maksimize etmektedir. Yoğunlaşmamış olan artık metil klorür ve inert gazlar (başta nitrojen) yakma ünitesine aktarılır. Bu yoğusturma tekniği, Birleşik Krallık'ta Envirowise tarafından yayınlanmış olan iyi uygulama kılavuzunda endüstriyel örnek olarak verilmektedir.

Elde edilen çevresel yararlar

- havaya yayılan metil klorür emisyonlarının azaltılması
- geri kazanım ve prosese geri dönüştürme yoluyla ham metil klorür tüketiminin azaltılması.

Çapraz-medya etkileri

- bilindiği kadarıyla yoktur.

Operasyonel veriler

Metil klorür, su ile yoğuşmasının sağlanması amacıyla 6 bar civarına kadar sıkıştırılır. İşlemin ayrıntıları gizlidir.

Uygulamanın itici gücü

Yerel yönetmeliklere, ekonomiye ve kimya sanayiindeki Responsible Care inisiyatifinin düzenlemelerine uygunluk.

Örnek fabrikalar

- Dow Corning, Birleşik Krallık
- GE Bayer Silicones, Almanya
- Wacker-Chemie GmbH, Almanya.

Referans literatür

www.envirowise.gov.uk; GG100 Solvent Capture and Recovery in Practice: Industry Examples.

6.3.4.6 Kriyojenik sıvılar ile yoğuşturulan metil klorürün geri kazanımı**Elde edilen çevresel yararlar**

- havaya yayılan metil klorür emisyonlarının azaltılması
- geri kazanım ve prosese geri dönüştürme yoluyla ham metil klorür tüketiminin azaltılması.

Çapraz-medya etkileri

- bilindiği kadarıyla yoktur.

Uygulamanın itici gücü

- yasalara uygunluk ve ekonomi.

Örnek fabrikalar

- Dow Corning, Birleşik Krallık
- GE Bayer Silicones, Almanya
- Rhodia, Fransa
- Wacker-Chemie GmbH, Almanya.

Referans literatür

Bilindiği kadarıyla yok.

6.3.4.7 Metilklorosilanın hava yoğunlaştırıcılar ile yoğunlaştırılması**Tanım**

Metilklorosilanlar hava yoğunlaştırıcılar ile yoğunlaştırılırlar.

Elde edilen çevresel yararlar

- soğutma suyunun azaltılması
- metilklorosilanlara su girişi riskinin azaltılması

Çapraz-medya etkileri

- bilindiği kadarıyla yoktur.

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Örnek fabrikalar

- GE Bayer Silicones, Almanya
- Wacker-Chemie GmbH, Almanya.

Referans literatür

- bilindiği kadarıyla yoktur.

6.3.4.8 Hafif hidrokarbonları ve klorürlü organik bileşikleri içeren çıkış gazlarının termal oksidasyonu

Tanım

Silikon üretiminden kaynaklanan hafif hidrokarbonları ve klorlu bileşikleri içeren çıkış gazları bir termal oksitleyicide işlenirler.

Termal oksitleyicinin klorlu bileşikleri yakmasına izin verilmiş olmalıdır. Havaya salınan VOC, metil klorür ve klorosilan miktarı, termal oksitleyicinin güvenilirliği ile doğrudan ilişkilidir. Klorür emisyonlarının azaltılması amacıyla termal oksidasyondan sonra bir yıkayıcının bulunması gereklidir.

Elde edilen çevresel yararlar

- VOC (hafif hidrokarbonlar) emisyonlarının azaltılması
- metil klorür emisyonlarının azaltılması
- klorosilan emisyonlarının azaltılması

Çapraz-medya etkileri

Klorlu maddelerin termal oksidasyonu, klorlu maddeler uygun yakıt değerine sahip diğer atıklarla birlikte yakılmadığı müddetçe yakıt (doğal gaz gibi) kullanımını gerektirir.

Operasyonel veriler

Her dört tesisten üçünde, SIC sektörüyle ilgisi olmayan diğer prosesler ve atık akışları ile birlikte boru sonu azaltımı ekipmanı paylaşıyor olması nedeniyle, HCl başta olmak üzere ayrı ayrı maddelerin (yani kirleticilerin) emisyonlarına ilişkin veriler elde edilememiştir.

% 1'den daha fazla halojenli organik madde içeriğine sahip olan klorlu bileşiklerin yakılması sırasında poliklorlu dibenzodioxinlerin/furanların (PCDD/F) oluşmasını önlemek için aşağıdaki özel işletme koşullarının uygun oldukları kabul edilmektedir. Bu koşullar, yakma ile ilgili farklı AB yönetmeliklerinde belirtilmiştir; ör. atıkların yakılmasına ilişkin 2000/76/EC sayılı Yönerge:

- >1100 °C sıcaklık (%1'den az halojenli organik madde içeren atıkların yakılması sırasında 850 °C)
- kalma süresi >2 s
- oksijen içeriği >%3.

Ek olarak, yanmanın hemen ardından dioksinlerin/furanların oluşumunu destekleyen koşullar önlenmelidir. Bu durum, yanma sonrası gazların yüksek sıcaklıklardan dioksinlerin/furanların yeniden oluştuğu sıcaklık aralığının altına çok hızlı bir şekilde soğutulduğu 'hızlı söndürülme' süreci sağlar.

Bu değerler, PCDD/F emisyonlarının 0,1 ng TEQ/Nm³ düzeyinin altında tutulması amacıyla tasarlanmıştır.

Atık gazlar, PDMS üretiminin bir parçası olmayabilecek ilave sıvı veya katı akışlarla veya bunlar olmaksızın termal olarak oksitlenmektedir. Kullanılan bu farklı besleme akışı bileşik ve teknolojileri, farklı hava tahliye parametrelerinde ve bunlara karşılık

gelen tahliye yoğunluklarında farklılıkların ortaya çıkması ile sonuçlanırlar.

PDMS üreticilerinden bir tanesi kendi termal oksitleyicilerini tipik olarak 1150 °C’de çalıştırmaktadır. Oluşan atık gaz genellikle çok az ilave yakıt gereksinimi oluşacak ya da hiç gerekmeyecek şekilde bu işletme sıcaklığına ulaşmaya yetecek enerjiyi sağlamaktadır. Daha düşük sıcaklıklardaki işletim için soğutma biçiminde ilave enerjiye gereksinim duyulacaktır. Diğer üreticiler tesisi daha düşük sıcaklıklarda çalıştırmaktadır; ö. atıkların (katılar ve/veya sıvılar) birlikte yakılması nedeniyle 850 °C gibi. Bundan daha yüksek sıcaklıklarda çalışılması için ek ısı enerjisi gerekebilmektedir.

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Uygulamanın itici gücü

- yerel yönetmelikler.

Örnek fabrikalar

- Wacker-Chemie GmbH, Almanya
- GE Bayer Silicones, Almanya
- Dow Corning, Birleşik Krallık
- Rhodia, Fransa.

Referans literatür

WI MET-REF [34, Avrupa EKÖK Bürosu, 2004].

6.3.4.9 PDMS üretiminden gelen atık suyun arıtımı

Tanım

Doğrudan sentez adımı katalizör olarak belirli metaller kullanılır (özgün katalizör sistemleri gizlidir). Bu metaller, bir sonraki damıtma adımından gelen atık su çıkışlarında izlenir.

PDMS üretiminden gelen atık su iki adımda arıtılır: ağır metaller ile yağların uzaklaştırılması için çökeltme/topaklaştırma ve ardından sedimantasyon ile yapılan ön arıtma. Bu ön arıtma işleminden sonra atık su, biyolojik adımda saflaştırılır (yerinde veya saha dışındaki belediye atık su arıtma tesisinde).

Ön arıtma adımı, PDMS üretiminden kaynaklanan atık suda bulunan çözünebilir ağır metal iyonları (ör. Zn, Cu, Al), örnek olarak kalsiyum hidroksit (Ca(OH)_2) eklenerek çökeltme yoluyla çözünmeyen metal komplekslerine dönüştürülür. Çözeltilerin pH'ı, atık suda var olan çözünebilir ağır metal iyonlarının çözeltilen çökeltmesine izin veren uygun düzeye getirilmelidir. pH değeri 8 - 10 arasında olmalıdır. Zn ve Al'in amfoterik maddeler olduğu ve bu nedenle pH'ın belirli bir aralıkta tutulması için çökeltme işlemini gerektirdiği unutulmamalıdır. Çökeltme prosesine yardımcı olmaları için topaklaştırıcılar kullanılır.

Sıvı/katı karışımı, durultucunun tabanından giderilmeden önce katıların yerçekimi (sedimantasyon) ile çökmesini sağlayan bir arıtıcıya aktarılır. Giderilen katılar (kalsiyum ve metal tuzlarından oluşan) daha sonra katı atık depolama sahasına veya yakılarak bertaraf edilmeye gönderilmeden önce filtre ile susuzlaştırılırlar. Zaman içinde (yıllar süren) su arıtma işlemine aktarma yapan besleme tankında bazı katı artıklar birikebilir. Bu artıklar periyodik olarak (~ her dört yılda bir, tankın bakım amaçlı incelenmesi sırasında) giderilir ve katı atık depolama sahasına veya yakma fırınına gönderilir. Çökeltile çamur, susuzlaştırıldıktan sonra bertaraf edilmek üzere bir yakma fırınına veya tehlikeli atık depolama sahasına gönderilen organik artıkların ve metal bileşiklerin bir karışımıdır.

Organik maddeleri içeren atık sular, ilave biyolojik arıtmaya gereksiz kalmayacak şekilde kireçle arıtılmadan önce ayrıştırılmadıkça, durultulmuş olan atık su, mevcut organik materyalin tüketilmesi için bir biyoreaktörde atık su ile mikroorganizmaların (veya biyokütlenin) karıştırıldığı bir biyolojik arıtma işlemine aktarılır. Biyokütlenin atık sudaki organik malzemeyi sindirmesi sırasında karbon dioksit üretilir ve bu, nihai atık su akışının pH değerini düşüren karbonik asit olarak suya emdirilir. Biyokütleyi aktif tutmak için biyoreaktöre hava veya oksijen verilir. Pissu, biyoreaktörden biyokütlenin çökeldiği ve biyoreaktöre geri döndüğü durultucuya akar. Durultulan su, nihai arıtma adımı olarak artık katıların giderilmesi amacıyla filtreden geçirilir. Çamur ya yakılır ya da katı atık depolama sahasına gönderilir veya metal geri kazanım tesislerine gönderilir.

Elde edilen çevresel yararlar

- deşarj edilen sudaki TOC içeriğinin azaltılması
- deşarj edilen sudaki ağır metal içeriğinin azaltılması

Çapraz-medya etkileri

- çökeltme/topaklaştırma için kimyasalların tüketilmesi (ör. kalsiyum hidroksit)
- enerji tüketimi
- çökeltme/topaklaştırma adımı bertaraf edilmesi gereken çamur açığa çıkar.

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir. Sodyum hidroksitin çökeltme maddesi olarak kullanması mümkün olmakla birlikte, maliyeti uygun olmayabilir.

Örnek fabrikalar

- GE Bayer Silicones, Almanya
- Dow Corning, Birleşik Krallık
- Wacker-Chemie GmbH, Almanya
- Rhodia, Fransa.

6.3.4.10 Üretim prosesinde kullanılan su miktarının en aza düşürülmesi**Tanım**

Soğutma ve proses suyu miktarları, mamul ürünlere kadar tüm imalat süreci için ölçülür. Su kullanımı optimize edilir. Mümkün olması ve ekonomik olarak gerekçelerinin belirlenmedi durumunda, ısı eşanjörleri hava yoğunlaştırıcılar olarak inşa edilir.

Elde edilen çevresel yararlar

- deşarj edilen sudaki TOC ve Cl içeriğinin azaltılması
- atık suyun azaltılması.

Çapraz-medya etkileri

- bilindiği kadarıyla yoktur.

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Uygulamanın itici gücü

- maliyet azaltma.

Örnek fabrikalar

- GE Bayer Silicones, Almanya.

Referans literatür

- bilindiği kadarıyla yoktur.

6.3.4.11 Metil klorür sentezinde oluşan suyun sulu ayrışım adımında tekrar kullanımı

Tanım

Metil klorür sentezi adımında oluşan suyun sulu ayrışım adımında tekrar kullanılabilir.

Elde edilen çevresel yararlar

- üretimde açığa çıkan atık su miktarının azaltılması
- sulu ayrışım adımındaki tatlı su tüketiminin azaltılması.

Çapraz-medya etkileri

- bilindiği kadarıyla yoktur.

Uygulanabilirlik

Metil klorür sentezi adımında oluşan suda iz miktarda metanol bulunuyor olması ve doğrusal PDMS siloksanlarda metoksi uç blokajına yol açabilecek olması nedeniyle, sulu ayrışım adımında suyun yeniden kullanımı, nihai ürünlerdeki belirtilen etkinin müşteriler tarafından tolere edilmesi durumunda mümkündür.

Uygulamanın itici gücü

- ekonomi.

Örnek fabrikalar

- GE Bayer Silicones, Almanya
- Wacker-Chemie GmbH, Almanya.

Referans literatür

- bilindiği kadarıyla yoktur.

6.3.4.12 Dimetildiklorosilanın sulu ayrışımından HCl'nin geri kazanımı**Tanım**

HCl, dimetildiklorosilanın sulu ayrışımından geri kazanılır ve metil klorür sentezinde kullanılır.

Elde edilen çevresel yararlar

- metil klorür sentezindeki HCl tüketiminin azaltılması

Uygulanabilirlik

HCl geri kazanımı küçük üretim hacimlerinde ekonomik değildir. Bu durumlarda, hidrojen klorür nötrale edilir ve kanalizasyon sistemine deşarj edilir.

Uygulamanın itici gücü

- maliyet faktörleri.

Örnek fabrikalar

- Wacker-Chemie GmbH, Almanya
- Dow Corning, Birleşik Krallık
- GE Bayer Silicones, Almanya.

Referans literatür

- bilindiği kadarıyla yoktur.

6.3.4.13 Elementsel silikon partikül boyutunun seçimi

Tanım

Doğrudan sentezde maksimum kimyasal verimin (yani tepkime verimi) elde edilebilmesi için elementsel silikonun partikül büyüklüğü <1 mm'dir. Kullanılan kesin partikül boyutuna ilişkin veriler gizli bilgi olarak kabul edilmektedir.

Elde edilen çevresel yararlar

- atık olarak düşük miktardaki elementsel silikon kaybının açığa çıktığı yüksek verim.

Çapraz-medya etkileri

- bilindiği kadarıyla yoktur.

Uygulamanın itici gücü

- proses veriminde artış.

Örnek fabrikalar

- Wacker-Chemie GmbH, Almanya.

Referans literatür

- bilindiği kadarıyla yoktur.

6.3.4.14 Kapalı elementsel silikon deposu kullanımı**Tanım**

Öğütme öncesinde, elementsel silikon kapalı alanda depolanır.

Elde edilen çevresel yararlar

- elementsel silikondan havaya yayılan difüz emisyonların azaltılması.

Çapraz-medya etkileri

- bilindiği kadarıyla yoktur.

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Uygulamanın itici gücü

- yerel yönetmelikler.

Örnek fabrikalar

- Dow Corning, Birleşik Krallık
- Wacker-Chemie GmbH, Almanya.

Referans literatür

- bilindiği kadarıyla yoktur.

6.3.4.15 Tutuşma enerjisi kaynağının elementsel silikon öğütme işleminde en aza düşürülmesi

Tanım

Bir manyetik sınıflandırma sisteminin kurulması sayesinde öğütücünün yukarı yönündeki metalik parçalar yakalanabilir.

Kovalı elevatöre antistatik bıçakların takılması, statik elektrik akümülayonunu sınırlandırır.

Elde edilen çevresel yararlar

- müteakip çevresel etkiye yol açabilecek olan yangın riskinin azaltılması.

Çapraz-medya etkileri

- bilindiği kadarıyla yoktur.

Uygulamanın itici gücü

- yangın güvenliği.

Örnek fabrikalar

- Rhodia, Fransa.

Referans literatür

- bilindiği kadarıyla yoktur.

6.3.4.16 Patlama kaynaklarının elementsel silikon öğütme ve aktarma işleminde en aza düşürülmesi

Tanım

Ekipmanların (ör. öğütücü, konveyör) atmosferinde bulunan oksijen ve/veya elementsel silikon tozu konsantrasyonu, LEL'in altındaki güvenli bir seviyede sürekli olarak tutulur. Elementsel silikon için güvenli oksijen düzeyi, silikon partikülünün büyüklüğüne bağlı olarak yaklaşık %5'tir. Oksijen içeriği sürekli olarak izlenir ve verilen alarmlar kumanda odası bildirilir. Oksijen içeriğinin yüksek olduğu durumlarda öğütücü otomatik olarak kapanır.

Öğütülmüş elementsel silikonun pnömatik olarak taşınması, bir soy gaz (azot gibi) atmosferinde gerçekleştirilir.

Hava girişini önlemek için öğütme ünitesinin basıncı atmosferik basıncının biraz daha üzerinde tutulur. Öğütme tesisi ayrıca, difüz toz elementsel silikon emisyonlarının oluşma potansiyelinin azaltılması amacıyla atmosfer basıncının altında da çalıştırılabilir.

Öğütme ünitesindeki azot temininde görülecek olan aksama, ünitenin devreden çıkmasını tetikleyecektir.

Elde edilen çevresel yararlar

- müteakip çevresel etkiye yol açabilecek olan patlama riskinin azaltılması.

Çapraz-medya etkileri

- bilindiği kadarıyla yoktur.

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Uygulamanın itici gücü

- patlama emniyeti.

Örnek fabrikalar

- Rhodia, Fransa.

Referans literatür

Muhtemel patlayıcı ortamda kullanılan teçhizat ve koruyucu sistemler ile ilgili olarak Üye Devletlerin kanunlarının birbirine yakınlaştırılması hakkındaki 23 Mart 1994 tarih ve 94/9/EC sayılı yönetmelik (ATEX yönergesi olarak da adlandırılır).

Çalışanların patlayıcı ortamların tehlikelerinden korunması ile ilgili olarak sağlık ve güvenliklerinin iyileştirilmesine dair asgari gereklilikler hakkındaki 16 Aralık 1999 tarih ve 1999/92/EC sayılı yönetmelik.

6.3.4.17 Distilasyon kulelerinin hava ile soğutulması

Tanım

Organoklorosilanlar sulu ayrışma karşı çok hassastırlar ve buna bağlı olarak su ile kolayca tepkimeye girerler ve şiddetli bir şekilde hidroklorik asit üretirler. Sızıntıların yaşanması durumunda söz konusu olan güvenlik gerekçeleriyle, damıtma kuleleri genellikle su ile değil hava ile soğutulmaktadır [7, Dr. Held, 2003].

Elde edilen çevresel yararlar

- müteakip çevresel etkiye yol açabilecek olan kaza riskinin azaltılması.

Çapraz-medya etkileri

- bilindiği kadarıyla yoktur.

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Uygulamanın itici gücü

- güvenlik.

6.3.4.18 Atık su arıtması için yedek güç kaynağı

Tanım

Atık su arıtması işlemleri için otomatik bir yedek güç kaynağı kurulabilir.

Alternatif olarak, elektrik kesintisi durumunda arıtılmamış su için yeterli depolama hacminin hazırda tutulması da mümkündür.

Elde edilen çevresel yararlar

- kazara sızıntı risklerinin sınırlandırılması.

Çapraz-medya etkileri

- bilindiği kadarıyla yoktur.

Referans literatür

ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) raporu.

6.3.5 Mevcut En İyi Teknikler

Bölüm 5'teki MET giriş açıklamasını göz önünde tutarak ve SIC sektörüne yönelik genel MET'in Bölüm 5'te de tanımlanıyor olduğu hususunu akıldan çıkarmayarak, bu bölümde silikonların üretimi için genel olarak uygulanan spesifik MET çıkarımları sunulmaktadır. Dolayısıyla, silikonların üretimine yönelik BAT, Bölüm 5'te sunulan genel öğelerin ve bu kısımda belirtilen spesifik öğelerin kombinasyonudur.

Hammadde seçimi, depolaması, elleçlemesi ve hazırlanması

MET'in amacı:

- 6.3.1 aşağıdaki tekniklerin bir kombinasyonunun uygulanması suretiyle, elementsel silikon hammaddesinin depolamasından ve elleçlenmesinden kaynaklanan difüz toz emisyonlarını en aza düşürmektir (bkz. Kısım 6.3.4.1):
- elementsel silikonun silolarda depolanması
 - elementsel silikonun yağmur ve rüzgara karşı korunaklı kapalı alanlarda depolanması
 - elementsel silikonun depoya boşaltılması sırasında açığa çıkan difüz toz emisyonlarını yakalamak amacıyla üstleri kapalı ve kanal tertibatlı ekipmanların kullanılması
 - öğütücünün atmosferinin atmosfer basıncının biraz daha altındaki bir basınçta tutulması.

Doğrudan sentezde maksimum kimyasal tepkime veriminin (yani tepkime verimi) elde edilebilmesi için, MET'in amacı:

- 6.3.2 partikül büyüklüğü <1 mm olan elementsel silikon hammaddelerini kullanmaktır (bkz. Kısım 6.3.4.13).

MET'in amacı:

- 6.3.3 kumaş filtrelerin kullanılması ve ayrıştırılan tozun üretime geri döndürülmesi yoluyla elementsel silikonun öğütülmesinden, depolanmasından ve elleçlenmesinden kaynaklanan tozu azaltmak ve 5 – 20 mg/Nm³ (yıllık ortalama) emisyon düzeylerini elde etmektir (bkz. Kısım 6.3.4.3).

MET'in amacı:

- 6.3.4 kullanılan metil klorür hammaddesinin miktarını, distilasyon adımıyla kaynaklanan çıkış gazlarında bulunan metil klorürün geri kazanılması yoluyla en aza indirmektir (bkz. Kısım 6.3.4.5 ve 6.3.4.6).

Büyük üretim hacimleri bakımından, MET'in amacı:

- 6.3.5 metilklorür sentezi adımıyla kullanılan HCl hammaddesinin miktarını, sulu ayrışım adımıyla kaynaklanan HCl'nin geri kazanılması yoluyla en aza indirmektir (bkz. Kısım 6.3.4.12).

Doğrudan sentez kimyası

MET'in amacı:

- 6.3.6 üretim prosesinde açığa çıkan atığı, doğrudan sentez sentez kimyasının iyileştirilmesi yoluyla en aza indirmektir. Bu kapsamda aşağıdakilerin tamamı yer alır (bkz. Kısım 6.3.4.4):
- katalizör sisteminin optimizasyonu
 - reaktör tasarımının optimizasyonu
 - fiziksel parametrelerin optimizasyonu.

MET'in amacı:

- 6.3.7 silikonların üretiminde açığa çıkan yan ürünlerin kullanımını azamiye çıkarmaktır (bkz. Kısım 6.3.34). Tablo 6.18'de yan ürünlerin olası kullanımını göstermektedir.

Kazaların önlenmesi

Öğütücünün yüklenmesinde kovalı elevator kullanılıyorsa, MET'in amacı:

- 6.3.8 elementsel silikonun öğütmesinden dolayı açığa çıkan ateşleme enerjisi kaynaklarını en aza indirmektir (bkz. Kısım 6.3.4.15); ör. statik elektrik akümülyasyonunu sınırlandırmak için alavatore antistatik bıçakların takılması yoluyla.

Kaza riskini ve müteakip çevresel etkiyi en aza düşürmek için MET'in amacı:

- 6.3.9 örnek olarak aşağıdaki önlemlerin bir kombinasyonunu uygulamak suretiyle, elementsel silikonun öğütülmesinden ve taşınmasından kaynaklanan patlama kaynaklarını, ekipman atmosferindeki oksijen ve/veya elementsel silikon tozu içeriğini LEL'nin altındaki emniyetli bir düzeyde tutarak en aza düşürmektir (bkz. Kısım 6.3.4.16). Elementsel silikon için güvenli oksijen düzeyi, silikon partikülünün büyüklüğüne bağlı olarak yaklaşık %5'tir:
- azot gazı enjeksiyonundan veya sürekli toz ekstraksiyonundan yararlanarak
 - öğütücünün atmosferindeki oksijen içeriğini sürekli olarak izleyerek ve alarmları kumanda odasına bildirerek
 - öğütülmüş elementsel silikonun pnömatik taşmasını bir soy gaz atmosferinde gerçekleştirerek
 - soy gaz ikmalinin aksaması durumunda öğütücüyü derhal kapatarak.

Kaza riskini ve müteakip çevresel etkiyi azaltmak için MET'in amacı:

- 6.3.10 distilasyon kulelerinin havayla soğutmaktır (bkz. Kısım 6.3.4.17).

Enerji

MET'in amacı:

- 6.3.11 doğrudan sentezde üretilen enerjinin geri dönüşümü sayesinde enerji tüketimini düşürülür; ör. distilasyon adımı (bkz. Kısım 6.3.3.1.2).

Atık gaz arıtmaları

MET'in amacı:

- 6.3.12 metil klorür, doğrudan sentez ve damıtma işlemi adımlarından kaynaklanan çıkış gazlarının termal oksidasyon yoluyla havaya yaydıkları VOC (hafif hidrokarbonlar) ve klorlu bileşik emisyonlarını en aza indirmektir. Bu işlemin ardından yıkama süreci gerçekleştirilmelidir (bkz. Kısım 6.3.4.8).

Genel olarak 2000/76/EC sayılı Yönergenin 6ncı Maddesinde belirtilen işletme koşullarının (yani sıcaklıklar, kalma süresi ve türbülans) kullanılması BAT'dir. VOC'lerin (hafif hidrokarbonlar) ve klorlu bileşiklerin verimli bir şekilde imhası için gerekli olanı aşan işletme koşullarının kullanılmasından genel anlamda kaçınılmalıdır. Benzer veya daha iyi bir genel çevresel performans düzeyini sağlamaları halinde, diğer işletme koşullarından yararlanılması da MET niteliğinde olabilir. Örneğin, 1100 °C'nin altındaki işletme sıcaklıklarının (2000/76/EC'de belirli tehlikeli atıklar için belirtildiği gibi) kullanımının benzer veya daha iyi bir genel çevresel performans seviyesi sağladığının kanıtlandığı durumlarda, bu gibi daha düşük sıcaklıklardan yararlanılması MET olarak kabul edilir.

Atık su arıtımı/yönetimi

MET'in amacı:

6.3.13 aşağıdakilerin tamamının uygulanması yoluyla su tüketimini en aza düşürmektir (bkz. Kısım 6.3.4.10 ve 6.3.4.11):

- a. soğutma ve proses suyu miktarlarının, mamul ürünlere kadar tüm imalat sürecinde ölçülmesi
- b. su kullanımının optimize edilmesi
- c. teknik ve ekonomik olarak gerekçelendirilen durumlarda su soğutmalı yoğuşturucular yerine hava soğutmalı yoğuşturucuların kullanılması
- d. metilklorid sentezi adımıyla üretilen suyun, ürün kalitesinde ortaya çıkması muhtemel değişikliklerin tolere edilmesi koşuluyla, sulu ayrışım adımıyla yeniden kullanılması.

Atık su arıtımı ile ilgili olarak, MET'in amacı:

6.3.14 PDMS üretiminden kaynaklanan sudaki atıkların, alkanlin koşullarda çökeltme/topaklaştırma ve ardından sedimantasyon ve filtrasyon yoluyla ön arıtmadan geçirilmesi suretiyle suya salınan Cu ve Zn emisyonlarını en aza düşürmektir (bkz. Kısım 6.3.4.9). Bu kapsamda şunlar yer almaktadır:

- a. çamurun bertaraf edilmeden önce susuzlaştırılması ve
- b. katı metal artıklarının metal geri kazanımı tesislerinde geri kazanılması veya
- c. çamurun yakma tesisine veya katı atık depolama sahasına gönderilerek bertaraf edilmesi.

MET'in amacı:

6.3.15 biyolojik arıtma adımının uygulanması yoluyla ön arıtmadan kaynaklanan su atıklarının BOİ/KOİ muhtevasını azaltmaktır (bkz. Kısım 6.3.4.9).

MET'in amacı:

6.3.16 aşağıdaki tekniklerden herhangi birini uygulayarak elektrik kesintisi durumunda ortaya çıkan kazara sızıntı riskini en aza düşürmektir (bkz. Kısım 6.3.4.18):

- a. atık su arıtması işlemleri için otomatik bir yedek güç kaynağı kurulması
- b. arıtılmamış atık su için yeterli muhafaza hacminin sağlanması.

6.4 İnorganik ihtisas kimyasalı (SIC) patlayıcıları

[15, Castresana, 2004] [1, Ullmann, 2001]

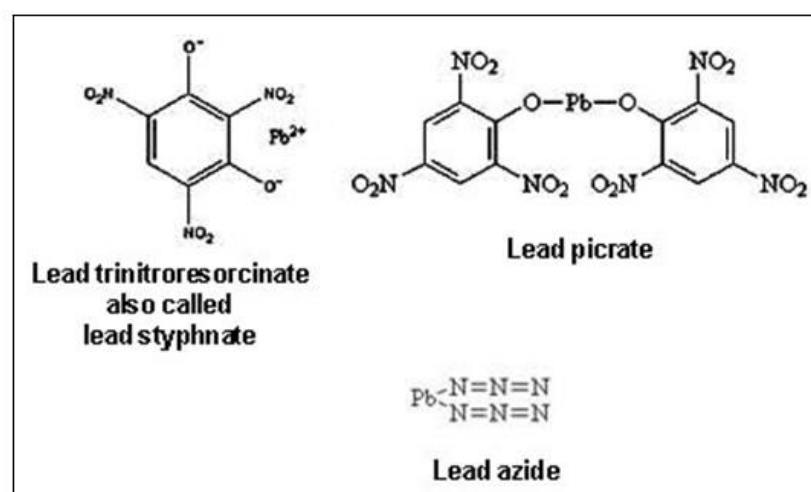
Bu kısımda ele alınan patlayıcı maddeler, kimyasal işlemle üretilen ve bu belgenin Kapsam bölümünde yer alan İnorganik İhtisas Kimyasallarının tanımına girenlerle sınırlıdır. Kimyasal olmayan proseslerle (yani malzemelerin karıştırılması gibi fiziksel prosesler) üretilen inorganik patlayıcılar bu belgede ele alınmamaktadır.

İnorganik patlayıcılar, patlayıcının elektriksel veya optik olarak veya darbe ile tetiklenmeleri durumunda başlıca amacı 'ikincil patlayıcıyı' ateşlemek olan 'birincil patlayıcılar' [1, Ullmann, 2001] olarak sınıflandırılmaktadır. Birincil patlayıcılar, çoğunlukla yüksek saflıkta son derece hassastır (ör. şok, sürtünme, ısı, elektrik, ışıma) ve çok az harici enerji ile ayrılmaya başlıyor olmaları nedeniyle taşınmalarını güç olabilmektedir. Bu nedenle, bu maddeleri içeren nihai kullanıcı ürünleri (ör. detonatörler) bu maddelerle aynı yerde üretilirler.

Organik patlayıcılar 'ikincil patlayıcılar' olarak sınıflandırılır ve dinamitler ve dumansız tozlar gibi enerji yüklü ürünlerde kullanılan aktif bileşenleri temsil eder. Organik patlayıcıların üretimi, Organik İnce Kimyasalların üretimine ilişkin Mevcut En İyi Teknikler Hakkındaki Referans Belgede [18, Avrupa EKÖK Bürosu, 2004] ele alınmaktadır.

Avrupa'da endüstriyel ve ekonomik öneme sahip olan İnorganik İhtisas Kimyasalı (SIC) patlayıcıları **kurşun azit**, **kurşun trinitrorezorsinat** (kurşun stifnat olarak da adlandırılan) ve **kurşun pikrattır**. Kurşun trinitroresorsinatın, esasen piroteknik güvenlik cihazlarının ateşlenmesi ve av mühimmatı olarak kapsüllü lokumlar için kurşun azitten daha fazla kullanıldığı görülmektedir (muhtemelen Avrupa'da 100 ton/yıldan fazla).

Şekil 6.21'de bu patlayıcıların kimyasal yapısı verilmektedir. Bazı SIC patlayıcılarının tamamen inorganik bileşiklerden oluşmadıkları ve organik içeriğe sahip olabilecekleri not edilmelidir. Bununla birlikte, bu patlayıcıların inorganik kimya ile üretiliyor olmaları nedeniyle, bu belgenin amacı doğrultusunda SIC maddeleri olarak kabul edilmektedirler.



Şekil 6.21: Bazı birincil patlayıcıların kimyasal yapısı

6.4.1 Genel bilgiler

Kurşun azitler, sıcak suda ve alkolde düşük düzeyde çözünen ve içinde bir miktar sodyum nitratın çözeltiği olduğu seyreltik nitrik veya asetik asit çözeltisinde yüksek oranda çözünen beyaz veya sarı berrak kristalimsi katılardır.

Kurşun trinitrorezorsinatlar, sıcak suda ve nitrik asitte çözünen sarı ila koyu kahverengi kristalimsi katılardır. Etanol ve asetonda oldukça düşük çözünürlüğe sahiptirler ve eter, benzen, toluen ve hidroklorik asitte çözünmezler.

Kurşun piktarlar, suda çözünmeyen ve ve nitrik asitte ve hidroklorik asitte çözünen sarı ila koyu kahverengi kristalimsi katılardır.

6.4.1.1 Kullanımları

İnorganik İhtisas Kimyasalı (SIC) patlayıcıları dinamitler ve dumansız tozlar gibi diğer patlayıcı ürünlerin ateşlenmesinde yoğun olarak kullanılan aktif bileşenlerdir. Diğer kullanım alanları arasında ise mühimmat ateşleyicileri, detonatörler, iticileri (roketleri ve füzeleri itmek için) ve piroteknikler yer alır. SIC patlayıcıları hava yastığı şişiricileri ve emniyet kemeri ön gerdiricilerinde de kullanılırlar.

Tablo 6.19’da SIC patlayıcıların başlıca uygulamaları verilmektedir.

SIC patlayıcısı	Başlıca uygulama alanları
Kurşun azit	Sivil ve askeri amaçlara yönelik ikincil patlayıcıların ateşlenmesi
Kurşun trinitrorezorsinat	Barut, itici, çatapat, piroteknik ve hava yastığı şişiricileri ile emniyet kemeri ön gerdiricileri gibi ani ateşlenen ürünlerin ateşlenmesi
Kurşun pikrat	Barut, itici, çatapat, piroteknik ve hava yastığı şişiricileri ile emniyet kemeri ön gerdiricileri gibi ani ateşlenen ürünlerin ateşlenmesi

Tablo 6.19: SIC patlayıcıların başlıca uygulamaları

6.4.1.2 Toksisite

Kurşun azit, kurşun trinitrorezorsinat ve kurşun pikrat, tehlikeli maddelerin sınıflandırılması, ambalajlanması ve etiketlenmesi hakkındaki ilişkin Konsey Yönergesi 67/548/EEC kapsamında 'tehlikeli maddeler' olarak sınıflandırılmıştır. Kurşun bileşiklerinden daha az toksik olan bazı yeni ürünlerin, birincil patlayıcı görevini yerine getirecek şekilde birçok ülkede denenmekte olduğu belirtilmelidir.

6.4.1.3 Üretim kapasitesi

Avrupa'daki rapor edilen kurşun **azit**, **kurşun trinitrorezorsinat** ve **kurşun pikrat** üretim kapasitesi Tablo 6.20'de verilmektedir.

Yer (ülke, şehir)	2004 yılı üretim kapasitesi
Troisdorf, Almanya	Kurşun azit Kurşun trinitrorezorsinat
Rivalta, İtalya	~20 t kurşun trinitrorezorsinat
Galdácano, İspanya	<15 t kurşun azit <10 t kurşun trinitrorezorsinat
Vsetin, Çek Cumhuriyeti	<5 t kurşun azit <5 t kurşun trinitrorezorsinat <300 kg kurşun pikrat
Clérieux, Fransa	~25 t kurşun trinitrorezorsinat
Héry, Fransa	<5 t kurşun azit <5 t kurşun trinitrorezorsinat
Survilliers, Fransa	<5 t trinitrorezorsinat
Tarbes, Fransa	~1 t kurşun azit ~1 t kurşun trinitrorezorsinat
La Ferté-Saint-Aubain, Fransa	<1 t kurşun azit <1 t kurşun trinitrorezorsinat

Tablo 6.20: Avrupa'daki kurşun azit, kurşun trinitrorezorsinat ve kurşun pikrat üretim kapasitesi

İtalya, Almanya, Portekiz ve muhtemelen İsveç, Avusturya ve Polonya'da da başka Avrupalı üreticilerin bulunuyor oldukları not edilmelidir [40, ZANTE, 2004].

Toplamda 95000 ton olan ve büyük oranda organik niteliğe sahip bulunan patlayıcı (hem 'birincil' hem de 'ikincil' patlayıcılar) üretimine kıyasla, İspanya ve Portekiz'de her yıl 25 tondan daha az SIC patlayıcısı (kurşun azit ve kurşun trinitrorezorsinat) üretilmektedir.

Fransa'da ise, toplam üretim kapasiteleri efektif üretimin (her bir fabrikada 50 ila 100 kg/gün üretim) çok daha üzerindedir.

SIC patlayıcı maddelerinin son derece hassas (yani kolayca tutuşabilen veya infilak edebilen) ve bu nedenle taşınması tehlikeli olduğu için, SIC patlayıcı maddelerinden depolaması, taşınması ve kullanılması güvenli olacak şekilde tasarlanarak üretilen kalemler (ör. detanotörler, patlatma kapsülleri, piroteknik ateşleme sistemleri ve iticiler) SIC patlayıcı maddeleriyle aynı yerde imal edilmektedir.

6.4.1.4 Avrupa SIC patlayıcı sanayiinin özellikleri

Avrupa'da büyük işletmeler (250'den fazla çalışanı olan) ve orta ölçekli işletmeler (50 ila 249 çalışanı olan) SIC patlayıcılarını üretmektedir. SIC patlayıcı tesislerinin işletilmesi amacıyla bu tesislerde istihdam edilen işgücünün sayısı çoğunlukla 20'den azdır. Üretim ve depolama binalarının birbirlerine mesafeli olduğu yerlerde güvenlik önlemi olarak kesikli üretim yapılmaktadır. İspanya'da üretim, ikincil patlayıcıların imal edildiği daha büyük bir patlayıcı üretimi kompleksinin parçasını oluşturan tesislerde yürütülmektedir. Fransa'da üretim, ateşleme cihazlarının üretimine ayrılmış fabrikalarda gerçekleştirilmektedir.

6.4.1.5 Ekonomi

Ekonomik veriler ve ürün fiyatları, patlayıcı sanayiinde genellikle gizli tutulur.

Organik patlayıcılar ve patlatma maddeleri için ateşleme şarjı olarak kullanılan SIC patlayıcıları bakımından, üretim rakamları bu ikincil patlayıcıların üretim rakamlarına paraleldir. Bu nedenle, ikincil patlayıcılarına ait üretim rakamlarının son birkaç yıldır neredeyse sabit kalmasına veya ılımlı azalma göstermesine benzer olarak, ateşleme sistemleri olarak kullanılan SIC maddelerinin üretim rakamları da aynı kalmıştır. Patlayıcıların iki başlıca kullanım alanının inşaat ve madencilik olması nedeniyle, bu yazının yazıldığı sırada Avrupa'da madenciliğin sektörünün düşüşte olduğunun ve inşaat işlerinin ise (esasen yol ve tünel inşaatı) bazı Üye Devletlerde anlamlı büyüme oranına yegane pazar olduğunun belirtilmesi önemlidir.

Otomotiv sektöründe kullanılan SIC patlayıcıları (çoğunlukla kurşun trinitrorezorsinat) ile ilgili üretim son on yılda ciddi oranda artmıştır. Bununla birlikte, kullanım ömrünü tamamlamış araçlara ilişkin 2000/53/EC sayılı Yönerge kapsamında, 1 Temmuz 2007'den sonra kurşun bileşiklerinin kullanımını yasaklanmaktadır ve buna bağlı olarak bu tarihten sonra üretimin büyük ölçüde azalması beklenmektedir.

SIC patlayıcıları (kurşun trinitrorezorsinat), avcılık ve spor mühimmatında kapsüllü lokumların ana bileşeni olarak yaygın biçimde kullanılmaktadır. Bu pazarda ılımlı bir düşüş görülmekte ve artık kurşun içermeyen yeni ürünler (ör. 2-Diazo-4,6-Dinitrofenol, cıva-5-nitrotetrazol) üzerine araştırı çalışmalarına başlanmaktadır. Ancak bu yeni ürünler henüz piyasaya arz edilmemiştir.

Nihai müşteriler SIC patlayıcılarını doğrudan değil, bunları kullanan ürün veya cihazların içerisinde (ör. kapsüllü lokumlar, dinamit fitililer, füyeler, piroteknik cihazlar vb.) dolaylı olarak satın almakta ve bunları bazen ayrı ürünler olarak satın almaktadır. Diğer durumlarda ise, SIC patlayıcıları daha eksiksiz bir tedarik veya hizmetin parçası olarak satın alınmaktadır ve bu nedenle SIC patlayıcılarına yönelik rekabetin veya pazarın yapısına ilişkin genel niteliklerin elde edilmesi ve sunulması oldukça zordur.

6.4.2 Uygulanan proses ve teknikler

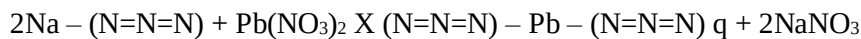
SIC patlayıcıların üretiminde aşağıdaki işlemler yürütülmektedir:

- hammadde çözeltisi
- tepkime
- saflaştırma
- kurutma (sistematiik değildir, bkz. Kısım 6.4.2.6).

Bu işlemlerin yerine getirildiği bina zeminleri, herhangi bir sızıntıyı önlemek ve kurşun bileşiklerinin toprağı kirletmesinden kaçınmak için sıvı geçirmez hale getirilirler.

6.4.2.1 Proses kimyası

Kurşun azit, kurşun nitrat (katı) ve sodyum azitin (katı) stokiyometrik oranlardaki tepkimesi ile aşağıdaki tepkime sürecinden yararlanılarak üretilir:



Sodyum azit, endüstriyel olarak sıvı sodyumun sıvı amonyak ile tepkimesi ve ardından

sodyum azit ve sodyum hidroksit açığa çıkacak şekilde azot protoksit eklenmesiyle üretilir. Avrupa'daki SIC patlayıcı üretim tesislerinde kullanılan sodyum azit Avrupa dışındaki ülkelerden ithal edilmektedir.

Kurşun trinitrorezorsinat, kurşun nitrat (katı), magnezyum oksit (katı) ve trinitrorezorsinin (katı) aşağıdaki tepkime süreçlerinde tepkimesi ile üretilir:



Kurşun pikrat, kurşun nitrat – $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, sodyum pikrat ve asetit asidin (CH_3COOH) aşağıdaki tepkime sürecinde tepkimesi ile üretilir:



6.4.2.2 Hammaddelerin veya yardımcı kimyasalların depolama ve elleçlemesi

Hammaddeler kapalı alanda (binaların içinde), metal varillerde veya dökme torbalarda depolanır. Bazı fabrikalarda farklı hammaddeler oda sıcaklığının 20 °C'de sabit tutulduğu özel bölmelerde depolanmaktadır. Depo alanlarının zemininde drenaj noktaları yer almaz. Sadece bazı ham maddeler (ör. sülfürik asit, nitrik asit) ikincil muhafaza sistemi ile teçhiz edilmiş olan yer üstü depolama tanklarında depolanır.

6.4.2.3 Hammadde çözeltisi

Katı hammaddeler, SIC patlayıcı ürününün anyonik ve katyonik bileşenlerini içeren sulu çözeltilerin hazırlanması amacıyla çoğunlukla suda çözündürülmektedir.

Çözeltilerin hazırlanması amacıyla kullanılan suyun oranı, SIC patlayıcısı üreticileri tarafından gizli bilgi olarak kabul edilmektedir.

Çözeltinin pH değerinin ayarlanması, ürün kalitesi bakımından büyük önem taşımaktadır.

6.4.2.4 Tepkime

Malzeme çözeltileri, çalkalandıkları ve yaklaşık 50 °C'ye kadar ısıtıldıkları reaktöre (<100 litre kapasiteli karıştırma tankı) borular ve valfler vasıtasıyla getirilmektedir. Uygun bir ürün tanesi şekil ve boyutunun elde edilebilmesi amacıyla dekstrin ilave edilir (dekstrin, kristal değiştirici olarak işlev gören, ancak diğer SIC patlayıcılarının üretiminde değil sadece kurşun azit üretiminde kullanılan doğal bir üründür).

Tepkime (yani çökeltme) süreci kaba iki veya daha fazla su çözeltisi ilave edilerek gerçekleştirilir. Hem sıcaklık hem de pH üretilen patlayıcının kalite özellikleri (örneğin partikül büyüklüğü ve şekli) üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Özellikle kurşun azit üretiminde şoklara aşırı duyarlı kristal iğnelerin oluşumundan kaçınılmalıdır. Tepkime, atmosfer basıncında gerçekleşir ve çökeltilmiş kurşun tuzunun oluşumuna yol açar.

Reaktördeki kalma süresi bir saat civarındadır. Sıcaklık, ceketler aracılığıyla gerçekleştirilen harici ısıtma ve/veya soğutma ile kontrol edilir. Patlayıcı kristallerin (yaklaşık 70 [boyutunda) reaktörün dibine çökelebilmeleri için çözeltinin çalkalanmasına son verilir. Ana çözelti (patlayıcı safsızlıklarını ve tepkimemiş durumdaki kurşun nitrati içeren) reaktörden çıkarılır ve atık su arıtımına yönlendirilir. Reaktördeki sıcaklık ve kalma süresi, suyun altında dahi elleçlenmeye duyarlı olan büyük kristallerin oluşumunun önlenmesi amacıyla kontrol edilmesi gereken önemli

faktörlerdir.

6.4.2.5 SIC patlayıcıların saflaştırılması

Tepkime sıcaklıklarında, SIC patlayıcıları tepkime ortamında her zaman çözünmezdir. Buna bağlı olarak, saflaştırma çoğunlukla katı-sıvı ayrıştırması ile ve suyla yıkama ile gerçekleştirilir ve organik safsızlıkları en aza düşürmek amacıyla az miktarda organik çözücü (esasen etil alkol) kullanılır. SIC patlayıcısı tozu, antistatik tepsilere (5 kg'dan daha az ürün alan) doldurulur ve kurutma alanına el ile taşınır. Saflaştırma aşamasından kaynaklanan atık su (patlayıcı safsızlıklarını ve tepkimemiş durumdaki kurşun nitrati içeren) atık su arıtımına yönlendirilir.

6.4.2.6 SIC patlayıcıların kurutulması

Güvenlik nedenleriyle, kurutma alanı reaktör odasına belirli bir mesafede konumlandırılır ('domino etkisinin' önlenmesi için). Kurutma alanı, tepsilerin yerleştirildiği gömme dolaplardan meydana gelir. Sıcak hava (65 – 70 °C) dolapların içinde tepsilerin arasından dolaşarak nemli kristalleri kurutur (dolaşan havayı ısıtacak olan enerji kaynağı olarak buhardan yararlanılır). Kurutma alanında kalma süresi 72 saat civarındadır. Kurutma odasına partikül emisyonlarının (SIC patlayıcı tozundan kaynaklanan) girişini önlemek amacıyla ılık hava düşük debide devridaim yaptırılır.

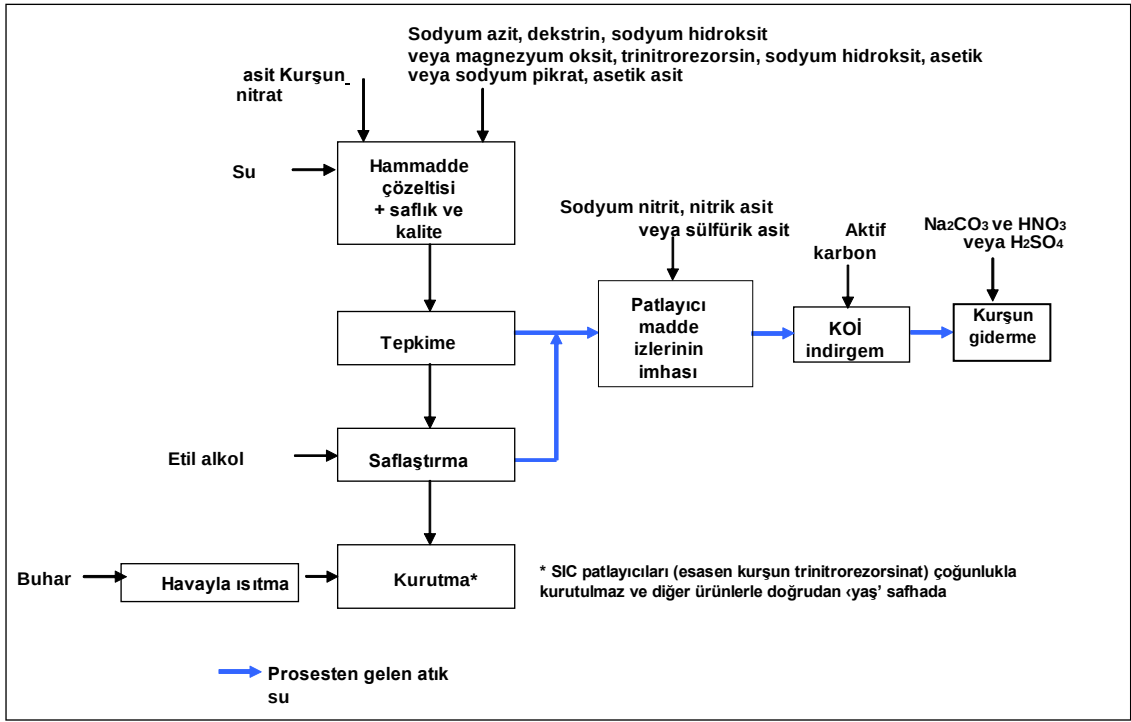
SIC patlayıcıları (esasen trinitrorezorsinat) çoğunlukla kurutulmaz ve diğer ürünlerle doğrudan 'yaş' safhada karıştırılırlar.

6.4.2.7 SIC patlayıcıların elleçleme ve depolaması

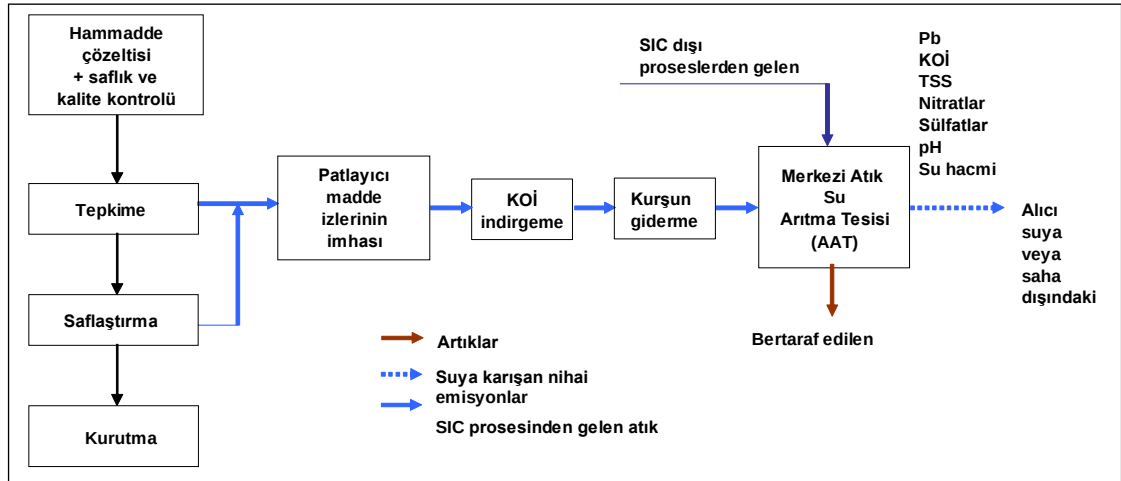
Mamul ürünler, tam elektrik korumasına (ör. topraklama hatları) ve emniyet sistemlerine sahip depolama binalarında depolanır. Depolama binaları, kazara patlama durumunda oluşması muhtemel 'domino etkisinin' engellenmesi için diğer binalara güvenli mesafede bulunurlar. Özellikle izinsiz girişleri önlemek amacıyla, güvenlik sistemleri de her elleçleme ve depolama alanında çalışır durumda tutulurlar. Depolama sırasında azami 20 – 25 °C sıcaklık korunduğu müddetçe, inorganik patlayıcı ürünlerin depolanmasına ilişkin özel bir çevresel sorun söz konusu değildir.

6.4.3 Tüketim ve emisyon düzeyleri

SIC patlayıcıların üretiminde hammadde, yardımcı kimyasal, enerji ve su tüketimi bilgileri Şekil 6.22'de verilmektedir. SIC patlayıcılarının üretiminden suya karışan emisyonlar Şekil 6.23'te verilmektedir.



Şekil 6.22: SIC patlayıcıların üretiminde hammadde, yardımcı kimyasal, enerji ve su tüketimi



Şekil 6.23: SIC patlayıcılarının üretiminden suya karışan emisyonlar

Hammaddelerin saflık ve kalite kontrolü; yeniden işlenmesi (enerji kullanımında artış) veya atık olarak yönetilmesi (atık hacminde artış) gereken ve dolayısıyla üretimin toplam çevresel etkisinde artışa neden olacak kusurlu ürünlerin üretilmesini önlemek için büyük önem taşımaktadır.

6.4.3.1 Hammadde ve yardımcı kimyasalların tüketimi

Kurşun azit (LA) üretiminde kullanılan ham ve yardımcı malzemeler Tablo 6.21’de verilmektedir.

Madde	Kullanım	Üretim adımı	Miktar (üretilen LA’nın kg/kg’si olarak)
Kurşun nitrat	Hammadde	Tepkime	1,14
Sodyum azit	Hammadde	Tepkime	0,45
Dekstrin	Kristal değiştirici	Sodyum azitle karıştırma	Gizli veri
Sodyum hidroksit	pH ayarlaması	Tepkime	Gizli veri
Etil alkol	LA yıkaması	Saflaştırma	Gizli veri
Sodyum nitrit	Atık sudaki patlayıcı safsızlıklarının kurşun giderimi amaçlı arıtma öncesinde kimyasal imhası (yani oksidasyon tepkimesi)	Atık su arıtma	Gizli veri (Sodyum nitrit ile ilgili eşmoleküllü nitrik asit miktarının iki katı)
Nitrik asit	Atık sudaki patlayıcı safsızlıklarının kurşun giderimi amaçlı arıtma öncesinde kimyasal imhası (yani oksidasyon tepkimesi)	Atık su arıtma	Gizli veri
Ferrik klorür	Yukarıdaki oksidasyon tepkimesinin eksiksizliğinin doğrulanması	Atık su arıtma	Sudaki patlayıcı safsızlıklarının kimyasal niteliksel analizi için miktarların izlenmesi
Sodyum karbonat	Kurşun giderme işleminin bir parçası olarak kurşun karbonatın çökeltilmesi	Atık su arıtma	{bilgi verilmemiştir}
Aktif karbon	Atık sudaki renkli organik safsızlıkların adsorpsiyonu	Atık su arıtma	{bilgi verilmemiştir}

Tablo 6.21: Kurşun azit (LA) üretiminde kullanılan ham ve yardımcı malzemeler

Kurşun trinitrorezorsinat (LTNR) üretiminde, Tablo 6.22’de verilen ham ve yardımcı malzemelerin kullanılması gerekmektedir.

Madde	Kullanım	Üretim adımı	Miktar (üretilen LTNR'nin kg/kg'si olarak)
Kurşun nitrat	Hammadde	Tepkime	0,74
Magnezyum oksit (veya magnezyum hidroksit)	Hammadde	Tepkime	0,09
Trinitrorezorsin	Hammadde	Tepkime	0,54
Sodyum hidroksit	pH ayarlaması	Tepkime	Gizli veri
Asetik asit	pH ayarlaması	Tepkime	Gizli veri
Etil alkol	LTNR'nin yıkanması	Saflaştırma	Gizli veri
Sodyum polisülfidler	Patlayıcı safsızlıkların kimyasal olarak imhası	Atık su arıtma	0,27
Hidroklorik Asit	Patlayıcı safsızlıkların kimyasal olarak imhası	Atık su arıtma	0,41
Sodyum hidroksit	pH ayarlaması	Atık su arıtma	0,14
Sülfürik asit	Atık sudaki patlayıcı safsızlıkların kimyasal olarak imhası ve kurşun giderimi amacıyla yapılan arıtmanın parçası olarak kurşun sülfatın çökeltilmesi	Atık su arıtma	Gizli veri
Aktif karbon	Atık sudaki renkli organik safsızlıkların adsorpsiyonu	Atık su arıtma	Yaklaşık 0,27

Tablo 6.22: Kurşun trinitrorezorsinat (LTNR) üretiminde kullanılan ham ve yardımcı malzemeler

Kurşun pikrat (LP) üretiminde, Tablo 6.23'te verilen ham ve yardımcı malzemelerin kullanılması gerekmektedir.

Madde	Kullanım	Üretim adımı	Miktar (üretilen LP'nin kg/kg'si olarak)
Kurşun nitrat	Hammadde	Tepkime	{bilgi verilmemiştir}
Sodyum pikrat	Hammadde	Tepkime	{bilgi verilmemiştir}
Asetik asit	pH ayarlaması	Tepkime	{bilgi verilmemiştir}
Su	LP'nin yıkanması	Saflaştırma	{bilgi verilmemiştir}
Sülfürik asit	Atık sudaki patlayıcı safsızlıklarının kimyasal olarak imhası	Atık su arıtma	Gizli veri
Aktif karbon	Atık sudaki renkli organik safsızlıkların adsorpsiyonu	Atık su arıtma	Gizli veri

Tablo 6.23: Kurşun pikrat (LP) üretiminde kullanılan ham ve yardımcı malzemeler

6.4.3.2 Enerji tüketimi

Elektrik, SIC patlayıcılarının üretiminde kullanılan başlıca enerji türüdür (ör. aydınlatma, pompa ve karıştırıcılardaki motorlara güç verilmesi).

Saflaştırma adımıından sonra patlayıcı kristallerin kurutulması için gerek duyulan havayı ısıtmak amacıyla buhar kullanılır. Reaktörlerin ısıtılmasında da kullanılabilir. Buhar, doğal gaz boylerleri veya başka araçlarla elde edilir.

2004 yılında, İspanya’da bulunan bir tesisteki toplam tüketim düzeyleri 103000 kWh civarında gerçekleşmiştir (üretilen her bir ton SIC patlayıcısı başına yaklaşık 6600 kWh). Bir Çek fabrikasındaki tüketimin ise, üretilen her bir ton SIC patlayıcısı başına yaklaşık 12000 kWh olarak gerçekleştiği tahmin edilmektedir. Bu durum, suyun hammadde çözeltilerinde yeniden kullanılması amacıyla tepkime adımının ardından kullanılan buharlaştırıcının çalıştırılması için fazladan enerjiye gereksinim duyulmasından kaynaklanmaktadır (suyun %90’ı geri kazanılır).

6.4.3.3 Su tüketimi

SIC patlayıcısı üretiminde aşağıdaki amaçlarla su kullanılır:

- hammaddelerin çözeltiler eklenmesi (bkz. Kısım 6.4.2.3)
- patlayıcı kristallerinin saflaştırma adımıında yıkanması (bkz. Kısım 6.4.2.5)
- ekipmanların temizlenmesi
- ekipmanların soğutulması

Hammadde çözeltilerinde kullanılan suyun oranı, SIC patlayıcısı üreticilerine ait gizli bilgidir. Üretim ekipmanlarını temizlemek için kullanılan su toplanır ve kurşun içeriğinin giderilmesi amacıyla atık su arıtma tesisine gönderilir. Statik elektrikten kaynaklanan kıvılcımların önlenmesi amacıyla üretim binasının zeminlerini ıslak tutmak için ciddi miktarlarda su kullanılır.

İspanya’daki bir fabrikanın tahmini tatlı su tüketimi, üretilen SIC patlayıcılarının yaklaşık 500 m³/tonuna karşılık gelmektedir [23, Castresana, 2004]. Çek Cumhuriyeti’nde bulunan bir fabrikanın tatlı su tüketimi ise, tepkime adımıından sonra buharlaştırıcı çalıştırılarak suyun yeniden kullanılabilir olması sayesinde İspanya’daki tesisin yaklaşık %10’u düzeyindedir (yani SIC patlayıcılarının 50 m³/tonu).

Yüksek üretim kapasitesine sahip tesisler bakımından ve/veya enerji maliyeti/su maliyeti arasındaki oranın bu duruma gerekçe oluşturduğu durumlarda, yeterli geri dönüşüm düzenlemeleri yapılarak su tüketimi SIC patlayıcılarının 50 m³/tonu düzeyine kadar düşürülebilir (bkz. Kısım 6.4.4.2).

6.4.3.4 Hava emisyonları

SIC patlayıcılarının üretiminden havaya karışan ciddi düzeyde emisyon söz konusu değildir.

Saflaştırma ve kurutma adımlarından yalnızca çok düşük miktarda kaçak etil alkol emisyonları açığa çıkmaktadır. Ayrıca atık suda bulunan çözünmüş patlayıcı kalıntıların kimyasal olarak imha edilmesinden kaynaklanan düşük miktardaki emisyonlar da açığa çıkmaktadır. Kaçak hava emisyonları, çok düşük hacimde olmaları ve çevre üzerindeki etkilerinin ihmal edilebilir olması nedeniyle toplanmaz ya da arıtılmazlar.

SIC patlayıcılarının üretiminden kaynaklanan atık suların arıtılması sırasında havaya CO₂ salınabilecek olduğu hususu da belirtilebilir (asidik atık su ile sodyum karbonat çözeltisi arasındaki tepkimeden karbondioksit açığa çıkar).

6.4.3.5 Su emisyonları

SIC patlayıcılarının üretiminden kaynaklanan atık su (tepkime ve saflaştırma adımlarından açığa çıkan) esasen çözünür kurşun tuzlarını (yani kurşun nitrat hammadde) ve organik renkli maddeleri (yani suda kısmen çözünen trinitrorezorsin hammadde izleri) içerir.

Atık su genellikle birkaç adımda arıtılmaktadır; ön arıtma adımları SIC tesisinde gerçekleştirilir ve ardından merkezi bir AAT’nde arıtma işlemi yapılır (bkz. Şekil 6.23).

Ön arıtma adımlarındaki ilk işlem, atık suda bulunan patlayıcı madde (LA, LTNR veya LP gibi) izlerinin nitrik asit ve sodyum nitrit (LA üretimi durumunda) veya sülfürik asit (LTNR üretimi durumunda) kullanılarak imha edilmesidir imha edilmesinden meydana gelir.

Atık suyun sarı/yeşil renk almasına yol açan organik safsızlıkların (ör. trinitrorezorsin) adsorpsiyonunda aktif karbon kullanılır. Bu arıtma işleminin ardından KOİ, <600 mg O₂/l olarak indirgenir.

Atık suda bulunan kurşun; katı kurşun sülfat ve/veya kurşun karbonat elde edilmesi amacıyla sülfat ve/veya karbonat anyonları ilave edilerek çöktürülür (LTNR üretiminde bu arıtma işlemi patlayıcı madde izlerinin imha edilmesi ile birlikte yapılır). Kurşun giderimine yönelik ön arıtımın İspanya’daki bir tesiste sağladığı verim Tablo 6.2.4’te gösterilmektedir.

Üretim türü	Ön arıtma öncesinde atık sudaki toplam kurşun yoğunluğu	Ön arıtma sonrasında ve sahadaki merkezi AAT’ne deşarj öncesinde atık sudaki toplam kurşun yoğunluğu
Kurşun azit üretimi	1500 mg/l	5 mg/l
Kurşun trinitrorezorsinat üretimi	30000 mg/l	15 mg/l

Tablo 6.24: Kurşun azit ve kurşun trinitrorezorsinat üretiminde kurşun giderimine yönelik ön arıtımın İspanya’daki bir tesiste sağladığı verim

İspanya’da bulunan fabrikada gerçekleştirilen kurşun azit ve kurşun trinitrorezorsinat üretimindeki atık su (patlayıcı madde izleri giderildikten, kurşun giderildikten ve aktif karbon arıtımı yapıldıktan sonra) toplanmakta ve tesis bünyesindeki merkezi Atık Su Arıtma Tesisinde (AAT) bu belgede yer almayan endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan diğer endüstriyel atık sularla birlikte arıtılmaktadır. Bu merkezi AAT’nde biyolojik arıtma yoktur. Bu merkezi AAT’nden gelen çamur, bu tür atıkların işlenmesinde yetkili olan bir saha dışı yükleniciye gönderilmektedir. Şirket, yakın gelecekte merkezi AAT’nden çıkan atık suyu aerobik ve anaerobik adımların da yer aldığı ve nitrifikasyon/nitrat giderme işlemlerinin de gerçekleştirildiği belediye ait olan bir atık su arıtma tesisine göndermeyi amaçlamaktadır.

Nihai atık suyun akarsuya veya belediye kanalizasyon sistemine deşarj edilmesinden önce pH düzenlemesi yapılması için nötralizasyon da kullanılmaktadır.

Atık sudaki parametrelerin epey sabit değerde olmaları nedeniyle, İspanya’daki fabrikada atık su her iki hafta bir izlenmektedir (sahadaki merkezi AAT öncesinde ve sonrasında).

İspanya’da bulunan fabrikanın merkezi AAT’nin çıkışındaki atık sularda bulunan kirleticilerin tipik yoğunluğu Tablo 6.2.5’te verilmektedir.

Kirleticiler	Yoğunluk (mg/l)
KOI	200
Nitratlar	SO olarak 1900 ₃
pH	5,5 – 9,5
Çözünebilen kurşun	0,05 – 0,5
Sülfatlar	SO ²⁻ olarak 900 ₄
TSS	150

Tablo 6.25: Merkezi AAT'nin çıkışındaki atık sularda bulunan kirleticilerin tipik yoğunluğu

Avrupa'daki farklı tesislerden tahliye edilen sudaki kirleticilerin yıllık su emisyon düzeyleri ve yoğunluk değerleri Tablo 6.26 ve Tablo 6.27'de verilmektedir.

Referans tesis	TSS	KOI	Nitratlar (NO ⁻ olarak) ₃	Sülfatlar (SO ²⁻ olarak) ₄	Pb	Arıtılan atık suyun hacmi	Notlar
	nihai ürünün kt/t'u				g/t	m ³ /yıl	
Tesis A ¹	75	100	950	450	250	12500	Nihai ürünün 25 y/yılına dayalı olarak
B Fabrikası	3,2	310	1400		0,2		
Tesis C							
Tesis D							
Tesis E							
Tesis F							

¹ Çevresel veriler dahili kimyasal analizden tahmin edilmektedir

Tablo 6.26: SIC patlayıcıların üretiminden kaynaklanan yıllık emisyon düzeyleri

Referans tesis	TSS	KOI	Nitratlar (NO ⁻ olarak) ₃	Sülfatlar (SO ²⁻ olarak) ₄	Pb	Arıtılan atık suyun hacmi	Notlar
	mg/l				mg/l	m ³ /s	
Tesis A ¹	150	200	1900	900	0,5	3,5	Günde 2 vardiyaya dayalı hacim
B Fabrikası	11	1000	100		0,7		
Tesis C			55				
Tesis D							
Tesis E							
Tesis F							

¹ Çevresel veriler dahili kimyasal analizden tahmin edilmektedir

Tablo 6.27: SIC patlayıcıların üretiminde suya karışan kirletici emisyonlarının yoğunluk değerleri

6.4.3.6 Katı atıklar

Kurşun azit üretim prosesinde, atık su arıtma çamurunun (kurşun karbonat - PbCO₃ içeren) şirket dışı yüklenici tarafından toplanıp metal varillere yerleştirilmesinden ve bertaraf edilmesinden kaynaklanan atıklar açığa çıkar.

Kurşun trinitrorezorsinat üretim prosesinde, atık su arıtma çamurunun (kurşun sülfat - $PbSO_4$ içeren) şirket dışı yüklenici tarafından toplanıp bertaraf edilmesinden kaynaklanan atıklar açığa çıkar.

Diğer bir atık türü ise iz miktarda patlayıcı ile kontamine olan maddelerden oluşmaktadır.

İspanya'daki bir tesiste 2003 yılında üretilen katı atıkların tipik olarak görülen miktarı Tablo 6.28'de verilmektedir.

Katı atık türü	2003 yılında üretilen miktar
Patlayıcı izlerini içeren katı atık (ör. üretim ekipmanlarının elde yıkanmasından kaynaklanan)	Patlayıcıların 63 kg/t'u
$PbCO_3$ içeren çamur	Kurşun azitin 350 kg/t'u
$PbSO_4$ içeren çamur	Kurşun TNR'nin 210 kg/t'u
Kullanılan aktif karbon	Kurşun TNR'nin 270 kg/t'u

Tablo 6.28: İspanya'daki bir tesise üretilen katı atıkların tipik miktarı

6.4.3.7 Koku ve toz emisyonları

SIC patlayıcılarının üretildiği tesislerdeki ana gürültü kaynakları motorlar, pompalar ve fanlardır. SIC patlayıcılarının üretildiği tesislerde koku sorunu yoktur.

6.4.4 MET tespitinde göz önüne alınması gereken teknikler

Uzun yıllar boyunca Avrupa'daki neredeyse her patlayıcı üretim tesisinde kapsamlı ve ayrıntılı tehlike incelemeleri ve risk değerlendirmeleri yürütülmüştür.

Risk değerlendirmeleri ve kayıp önleme stratejileri, proseslerde ve/veya ekipmanlardaki herhangi bir değişiklik önerisi üzerinde ciddi etkiye sahiptir. Örnek olarak, yeni hammaddelerin veya yeni formüllerin seçilmesi süreci, proses güvenliğini mümkün olan en yüksek teknik seviyede sürdürmeye özel önem verilerek dikkatli bir şekilde gerçekleştirilmelidir. Patlayıcı üretimi sırasındaki küçük kazalar bile büyük bir patlamaya yol açabilmektedir.

Dolayısıyla, patlayıcı üretiminde MET'in belirlenmesi konusunda güvenlik hususları güçlü argümanlardır.

Yukarıda belirtilen değerlendirmeler göz önünde tutularak, SIC patlayıcılarının üretimi bakımından MET tespitinde hesaba katılması gereken tekniklerin ayrıntıları aşağıda verilmektedir.

6.4.4.1 Kurşunun sülfürik asit veya sodyum karbonat ile çöktürme yöntemiyle atık sulardan giderilmesi (ön arıtma tekniği)

Tanım

SIC patlayıcılarının üretiminde hammadde olarak su çözeltiğinde kurşun nitrat kullanılır. Tepkimede kurşun nitratin tamamı tüketilmediğinden dolayı, (çözünmeyen) SIC patlayıcı kristallerinin ayrıştırılmasının ardından bir miktar kurşun nitrat atık suya karışır ve giderilmesi gerekir.

Kurşun giderme işlemi genellikle iki olası inorganik tuz formunda yapılan çöktürme ile gerçekleştirilir:

- kurşun sülfat – PbSO_4
- kurşun karbonat – PbCO_3 .

Bu iki madde orta derecede çözünen tuzlardır ve atık sudan yerçekimi sayesinde kolayca ayrıştırılırlar. Bunları bir atık yüklenicisi bertaraf eder. Kurşunun kurşun metalurjisi sektörlerinde bu tuzlardan geri kazanılması mümkündür.

Ana çözeltilere sadece sülfürik asit veya sodyum karbonat edilerek, tepkime ortamının pH'ında yapılacak yeterli ayarlama ile çöktürme tepkimesi oluşturulur.

İzolasyonda kullanılmayan bu teknik bir ön arıtma tekniğidir.

Elde edilen çevresel yararlar

- serbest kalan atık sudaki kurşun yoğunluğunun azaltılması
- metalürjik fırınlarda kurşunun geri kazanımı olasılığı.

Çapraz-medya etkileri

- sülfürik asit (H_2SO_4) tüketimi
- sodyum karbonat (Na_2CO_3) tüketimi
- çöktürücüler çamur olarak bertaraf edilmelidir.

Operasyonel veriler

kurşun giderimine yönelik ön arıtımın İspanya'daki bir tesiste sağladığı verim Tablo 6.29'da gösterilmektedir.

Üretim türü	Ön arıtma öncesinde atık sudaki toplam kurşun yoğunluğu	Ön arıtma sonrasında ve sahadaki merkezi AAT'ne deşarj öncesinde atık sudaki toplam kurşun yoğunluğu
Kurşun azit üretimi	1500 mg/l	5 mg/l
Kurşun trinitrorezorsinat üretimi	30000 mg/l	15 mg/l

Tablo 6.29: Kurşun giderimine yönelik ön arıtımın İspanya'daki bir tesiste sağladığı verim

Ön arıtmadan sonra açığa çıkan kurşun yoğunluğu; pH, üretim prosesi ve PbCO_3 'ün çözünürlüğü (çöktürme maddesi olarak sodyum karbonat kullanıldığında) veya PbSO_4 'ün çözünürlüğü (öktürme maddesi olarak sülfürik asit kullanıldığında) gibi bir dizi faktörle sınırlandırılır.

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

Hem sülfürik asit hem de sodyum karbonat, ucuz ve tüm dünyada temini kolay olan kimyasallardır.

Uygulamanın itici gücü

- suya salınan ağır metallerin en aza indirilmesi

Örnek fabrikalar

- Galdácano, İspanya’da bulunan UEB fabrikası

Referans literatür

23üncü Ululararası Yıllık ICT Konferansı 1992, ‘Enerjetik materyallerin ve polimerlerin atık yönetimi’, J-L. Chen, S-J. Jing, C-H Lin, ‘Baz kurşun stifnat imalatından kaynaklanan fabrika atık sularının zararlı bileşiklerinin giderilmesi’, 30 Haziran – 3 Temmuz 1992, Karlsruhe, Almanya.

6.4.4.2 Kurşun içeren patlayıcı madde izlerinin nötralizasyon istasyonu ile atık sulardan giderilmesi

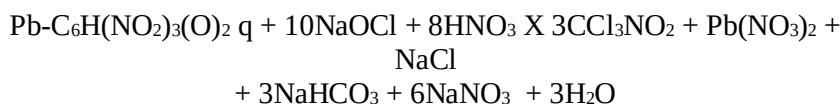
Tanım

SIC patlayıcı üretim prosesinin tepkime ve saflaştırma adımlarından kaynaklanan kurşun içerikli patlayıcı maddelerin izlerinin bulunduğu atık suların arıtılması için nötralizasyon istasyonu kullanılabilir. Nötralizasyon istasyonu aşağıdaki ana öğelerden oluşur:

- nötralizasyon tankları
- buharlaştırıcı/yoğunlaştırıcı (su bazlı sıvıların arıtılması için)
- filtre odacıklı pres

Kurşun içeren patlayıcı madde izlerinin atık sulardan giderilmesi iki adımda gerçekleştirilir.

Kurşun içeren patlayıcı maddelerin atık sulardaki izleri, kimyasal yöntemlerle nötralizasyon tanklarında patlayıcı olmayan maddelere (tuzlara) ayrıştırılır. Kurşun trinitrezorsinat ile ilgili durumda, ayrışma şu formüle göre gerçekleşir:



Ayrışma prosesinden kaynaklanan çıkış gazları (hidrojen azit, klor ve kloropikrin içeren) karbon filtre ile arıtılır. Karbon filtre, saha dışında uzman bir şirket tarafından rejenere edilir. Nötralizasyon tanklarından gelen çamur (kurşunun çoğunu içeren) filtre odacıklı prese pompalanır.

İz miktarda kurşun içeren maddelerin bulunduğu sıvı kısım buharlaştırıcıya/yoğunlaştırıcıya pompalanır ve bu süreçte su bazlı sıvıları düşük sıcaklıkta (20 – 30 °C) kaynatmak için vakum ve ısı pompası teknolojisinin birleşik etkisinden yararlanır. Çek Cumhuriyeti’nde bulunan bir tesiste, buharlaştırıcıdan gelen katı artıklar şirket dışı bir yüklenici tarafından yönetilir ve güvenli atık sahasına gönderilir. Konsantre sıvı artığı, fabrikanın diğer (SIC dışı) atık sularına karıştırılır ve toplam su çıkışı bir belediye (saha dışı) AAT’nde arıtılır.

Aşağıdakiler, nötralizasyon istasyonunun olası çıktılarıdır:

- hidrojen azit (HN_3) gazı (karbon filtre ile emilen)
- klor (karbon filtre ile emilen)
- kloropikrin (karbon filtre ile emilen)
- temiz su (üretim geri dönen)
- konsantre sıvı artıklar (bertaraf edilmesi için gönderilen)

Elde edilen çevresel yararlar

- serbest kalan atık sudaki kurşun yoğunluğunun azaltılması
- temizlenen suyun üretim prosesinde yeniden kullanılmasıyla su tüketiminin azaltılması.

Çapraz-medya etkileri

- havaya yayılan emisyonlar (hidrojen azit, klor ve kloropikrin)
- bertaraf edilecek olan konsantre sıvı artıkların açığa çıkması
- bertaraf edilecek olan katı artıkların açığa çıkması
- elektrik ve basınçlı hava tüketimi (kurulu güç: 35 kW, tüketim: 0,177 kWh/l)
- yardımcı kimyasalların (H_2SO_4 , NaNO_2 , NaOCl , NaOH) tüketimi.

Operasyonel veriler

Bu Kısımda verilen operasyonel veriler, aşağıda belirtilen örnek fabrikadan elde edilmiştir.

Çok düşük düzeyde bakım gerekmektedir. Arıtma kapasitesi 3000 l/gündür. Nötralizasyon istasyonundan çıkan konsantre sıvı artıklar 120 l/gün miktarındadır. Nötralizasyon istasyonundaki gürültü düzeyi 74 dB civarındadır.

Örnek fabrikadaki buharlaştırıcının teknik spesifikasyonları ve ayrıca günlük kütle dengeliği sırasıyla Tablo 6.30 ve Tablo 6.31’de verilmektedir.

Parametre	Değer	Notlar
Güç girişi	31 kW	
Distilat üretimi - verim	175 l/s	Teorik
Distilat üretimi - verim	155 l/s	Fiili
Sıvı konsantre üretimi	15 l/s	
Buharlaştırma oranı (temiz su distilatı:konsantre)	9:1	
Özgül tüketim	0,177 kWh/l	

Tablo 6.30: Buharlaştırıcı teknik spesifikasyonları

Parametre	Değer
Buharlaştırıcıya/yoğunlaştırıcıya atık su girişi	4080 l
Buharlaştırıcıdan/yoğunlaştırıcıdan prosese geri gönderilen su çıkışı	3720 l
Konsantre sıvı artığı	360 l
Filtre presinden gelen katı artık	4 kg

Tablo 6.31: Günlük kütle dengesi örneği

Uygulanabilirlik

Bu teknik, kurşun azit, kurşun trinitrorezorsinat ve kurşun pikrat üretiminden kaynaklanan atık suların arıtılmasında uygulanabilmektedir.

Su temininin maliyeti yüksek ve elektrik temininin maliyeti düşük ise, buharlaştırıcı/yoğunlaştırıcı kullanımı ekonomik açıdan uygundur: eğer 177 kWh maliyeti 1 m³ suyun maliyetinden fazlaysa, bu teknik ekonomik olarak uygun değildir.

Uygulanabilirlik aynı zamanda tesis büyüklüğüne de bağlıdır: küçük üretim birimleri bakımından, su temini ve elektrik maliyeti ne olursa olsun, buharlaştırıcı/yoğunlaştırıcı tesis etme maliyeti çok yüksek olabilir.

Ekonomi

- bina hariç, ekipmanların satın alınması ve işletilmesi için yaklaşık 250000 EUR

Örnek fabrikalar

- AUSTIN Fabrikası, Çek Cumhuriyeti.

6.4.4.3 Aktif karbon ile arıtma yaparak KOİ'nin indirgenmesi

Tanım

Yüksek KOİ yüklerini içeren atık su akışlarının ayrıştırılması ve ardından merkezi atık su arıtma tesisine (AAT) yönlendirilmeden önce aktif karbon arıtımı yapılması yoluyla ciddi oranda KOİ azaltımı sağlanabilmektedir. Aktif karbon kullanımı ayrıca arıtılan atık sudaki renklendirici maddelerin uzaklaştırılmasına da olanak tanımaktadır.

Elde edilen çevresel yararlar

- alıcı sulara bırakılan KOİ'nin etkin biçimde azaltılması
- atık sudaki renklendiricilerin giderilmesi

Çapraz-medya etkileri

- aktif karbon tüketimi.

Operasyonel veriler

Aktif karbon ile yapılan arıtmanın ardından, atık suyun KOİ'si >1500 mg'dan <600 mg O₂/l'ye düşürülür.

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

Aktif karbon, oldukça ucuz ve dünya genelinde kolayca temin edilebilen bir üründür. Yüksek KOİ yükünün söz konusu olduğu durumda, karbon rejenerasyonu veya bertarafının (atık yüklenicisi tarafından) maliyeti önemlidir.

Uygulamanın itici gücü

- atık sudaki KOİ düzeylerinin renklendiricilerin giderilmesi.

Örnek fabrikalar

- Galdácano, İspanya’da bulunan UEB fabrikası

Referans literatür

Bkz. CWW MET-REF [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003]’nda adsorpsiyon teknikleri hakkındaki Kısım 3.3.4.2.9.

6.4.4.4 Atık sudaki patlayıcı safsızlıkların ortadan kaldırılması**Tanım**

Kurşun azit üretiminde, kurşun giderme amaçlı arıtma işleminden önce atık sudaki patlayıcı safsızlıkların kimyasal olarak yok edilmesi için az miktarda nitrik asit ve sodyum nitrit (NaNO_2 , katı) kullanılmaktadır.

Bu kimyasal patlayıcı imhasının tepkimesi aşağıdaki gibidir:

**Elde edilen çevresel yararlar**

- (toksik ve) patlayıcı kimyasal maddelerin (kurşun azit) atık sudan giderilmesi.

Çapraz-medya etkileri

- sodyum nitrit, nitrik asidin giderilmesi
- azot oksitlerinin emisyonu

Operasyonel veriler

kurşun azit izlerinin tamamen yok edilmesini garanti etmek amacıyla fazla miktarda nitrik asit ve sodyum nitrit eklenir. Arıtmadan sonra atık su içinde patlayıcı madde bulunmadığından emin olunması amacıyla ferik klorür testi yapılır.

Uygulanabilirlik

- kurşun azit üretilen fabrikalarda genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

- görece düşük kimyasal ve ekipman maliyeti (ör. karıştırıcı tank reaktörü).

Uygulamanın itici gücü

- çevresel etkilere yol açabilecek patlama kazalarını önler.

Örnek fabrikalar

- UEB plant, Galdacano, İspanya
- Austin Detonator, Vsetin, Çek Cumhuriyeti

Referans literatür

Tadeusz Urbanski, Chemistry and Technology of Explosives, vol. 3, Pergamon Press, Oxford, UK (1985).

Fedoroff, B.T., Encyclopedia of Explosives and Related Items, vol.1, Picatinny Arsenal, Dover, NJ, USA (1960).

6.4.4.5 Toprak koruması

Tanım

SIC patlayıcısı tesislerinin toprağı, yüzey suyunu ve yeraltı suyunu kontamine etme potansiyeline sahip olması nedeniyle, bu tesisler hiçbir sızıntı olayı meydana gelmeyecek şekilde inşa edilir, işletilir ve muhafaza edilirler. Bu tesisler olası mekanik, ısı ve kimyasal strese karşı yalıtılır, kararlı hale getirilir ve yeterli dayanımda olmaları sağlanır. Kaçakla hızla ve güvenilir biçimde tespit edilirler.

Sızan maddeler güvenli bir şekilde yakalanır ve arıtılır/bertaraf edilir. Bu işlem, diğer önlemler devreye girmeden önce saçılacak olan madde miktarına göre geçirimsiz ve kararlı bir tutma sahası kullanılarak gerçekleştirilir. Ayrıca, kaçak tespiti özelliğine sahip çift cidarlı ekipmanlar da kullanılabilir.

Katıların, sıvıların ve sıvılaştırılmış gazların depolaması ve elleçlemesinden dolayı çevreye emisyonların yayılmasını engellemek için kullanılan teknikler ESB MET-REF [8, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003] kapsamında tanımlanmaktadır.

Elde edilen çevresel yararlar

- toprağın, yüzey suyunun ve yeraltı suyunun kontaminasyonunun önlenmesi.

Çapraz-medya etkileri

- sorun bulunmamaktadır.

Operasyonel veriler

- işletme sahasındaki en büyük tank veya varilin kapasitesinin en az %110'u ve depolanan/elleçlenen hacmin toplam kapasitesinin en az %25'i kadar bir tutma hacmi genel karşılaştırma göstergesi olarak kullanılır.
- tüm yapı sınırlarının bütünlük ve sızdırmazlığı ve bunların su ya da başka maddeler tarafından penetrasyona karşı olan dirençlerinin test edilmesi ve kanıtlanması
- malzemelerin yüklenmesi ve boşaltılması işlemlerinin yalnızca sızıntı akışına karşı korumalı olan belirlenmiş alanlarda gerçekleştirilmesi. Bertaraf edilmeyi bekliyorken, tüm malzemelerin sızıntı akışına karşı korumalı olan belirlenmiş alanlarda toplanması ve depolanması.

- saçılmalara meydan verebilecek olan tüm pompa çukurlarının veya diğer arıtma

tesisi bölmelerinin yüksek sıvı düzeylerinin tetiklediği alarmlarla donatılması veya pompa çukurlarının personel tarafından incelenmesi

- tank ve boru hatlarının test ve muayenesi ile ilgili bir programın oluşturulması ve yürütülmesi
- su dışındaki materyallerin taşınmasında kullanılan borulardaki tüm vana ve flanşlarda kaçak muayenelerinin yapılması. Bu muayenelerin kaydının tutulması
- flanş veya vanaların konstrüksiyonunun teknik olarak sızdırmaz olması durumu haricinde, su dışındaki materyallerin taşınmasında kullanılan borulardaki vana ve flanşlardan kaynaklanan sızıntılar için toplama sisteminin sağlanması.
- yeterli miktarda muhafaza bariyerlerinin ve uygun emici malzemenin temini
- tüm bentlerin en az üç ila beş yılda bir test edilmesi.

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Uygulamanın itici gücü

- toprağın, yüzey suyunun ve yeraltı suyunun kontaminasyonunun önlenmesi.

Örnek fabrikalar

- Galdácano, İspanya’da bulunan UEB fabrikası

Referans literatür

OFC MET-REF [18, Avrupa EKÖK Bürosu, 2004].

ESB MET-REF [8, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003].

6.4.5 Mevcut En İyi Teknikler

Bölüm 5'teki MET giriş açıklamasını göz önünde tutarak ve SIC sektörüne yönelik genel MET'in Bölüm 5'te de tanımlanıyor olduğu hususunu akıldan çıkarmayarak, bu bölümde inorganik ihtisas patlayıcılarının üretimi için genel olarak uygulanan spesifik MET çıkarımları sunulmaktadır. Dolayısıyla, SIC patlayıcılarının üretimine yönelik MET, Bölüm 5'te sunulan genel öğelerin ve bu kısımda belirtilen spesifik öğelerin kombinasyonudur.

Risk değerlendirmesi ve kayıp önleme stratejileri, üretim prosesinde ve/veya ekipmanlardaki herhangi bir değişiklik önerisi üzerinde ciddi etkiye sahiptir. Örnek olarak, yeni hammaddelerin veya yeni formüllerin seçilmesi süreci, proses güvenliğini en yüksek düzeyde sürdürmeye özel önem verilerek dikkatli bir şekilde gerçekleştirilmelidir. Patlayıcı üretimi tesislerinde küçük kazalar bile büyük bir patlamaya yol açabilmekte ve bu durum neredeyse tüm tesisi hemen hemen aynı anda etkileyebilmektedir. Dolayısıyla, SIC patlayıcılarının üretiminde MET'in belirlenmesi konusunda güvenlik hususları güçlü argümanlardır [15, Castresana, 2004].

Güvenlik önlemleri

Özellikle Seveso II Yönergesinin (Yönerge 96/82/EC) hükümlerine halel gelmeksizin, aşağıda açıklanan MET uygulanmaktadır.

Patlama yaşanması halinde 'domino etkisinin' engellenmesi için MET'in amacı:

6.4.1 üretim mahallindeki üretim ve depolama binalarını birbirinden ayırmaktır. (Bkz. Kısım 6.4.2.6 ve 6.4.2.7)

MET'in amacı:

6.4.2 SIC patlayıcıların elektrik korumasıyla (topraklama hattı) ve güvenlik sistemleriyle donatılmış binalarda depolanması yoluyla elektrik kaynaklı patlama riskini azaltmaktır. (Bkz. Kısım 6.4.2.7)

Toprak kirliliğinin önlenmesi

Hava emisyonları

SIC patlayıcılarının kurutulması sırasında havaya partikül yayılmasının önlenmesi için MET'in amacı:

6.4.3 sıcak havayı, SIC patlayıcı partiküllerinin hava akımı ile taşınmasını önleyen bir akış hızında kurutma odasına devridaim yaptırmaktır (bkz. Kısım 6.2.4.6).

Atık su arıtma

MET'in amacı:

6.4.4 tüm kullanılmış proses sularını (yani ana çözelti, yıkama suyu, temizleme suyu) toplamak ve arıtmaya göndermektir.

6.4.5 kurşunun giderilmesinden önce (bkz. MET 6.4.7), atık suda bulunan patlayıcı madde izlerini kimyasal olarak ayrıştırmak (yani oksidasyon tepkimesi) için asit koşullarında (ör. sülfürik asit veya nitrik asit kullanarak) atık suyu ön arıtmaya tabi tutmaktır (bkz. Kısım 6.4.4.4).

6.4.6 aktif karbon kullanarak atık sudaki safsızlıkları gidermektir (bkz. Kısım 6.4.4.3)

6.4.7 sülfat ve/veya karbonat anyonları ile çökelterek atık sudaki kurşunun miktarını en aza düşürmektir (bkz. Kısım 6.4.4.1).

6.4.8 üretim ölçeğinin ve/veya enerji maliyeti/su maliyeti arasındaki oranın elvermesi durumunda, atık suyu buharlaştırıcı/yoğunlaştırıcı (bkz. Kısım 6.4.4.2) kullanarak ve SIC patlayıcılarının 1 50 m³/t'u miktarında proses suyu tüketimi yaparak üretim prosesine geri kazandırmaktır(bkz. Kısım 6.4.3.3).

Atık suyun ön arıtma işlemi MET 6.4.5 ve MET 6.4.8 arasında belirtildiği gerçekleştirildiği zaman, MET'in amacı:

6.4.9 atık suyu arıtılması için merkezi AAT'ne göndermektir. Eğer merkezi AAT'nde nitrat giderme arıtması (ve gerekiyorsa nitrifikasyon) yoksa, MET ile, atık suyun daha sonra nitrat giderme (ve gerekiyorsa nitrifikasyon) işleminin de yapıldığı biyolojik AAT'nde (yerinde veya tesis dışında, ör. belediyeye ait AAT) arıtılması amaçlanmaktadır.

Katıların artıkların elleçlenmesi

MET'in amacı:

6.4.10 kurşun metalurjisi sektörlerinde katı artıklarda (atık su arıtımından açığa çıkan çamur) bulunan kurşunu geri kazanmaktır (bkz. Kısım 6.4.4.1) veya kurşun içeren katı artıkları uygun şekilde bertaraf etmektir (bkz. Kısım 6.4.3.6).

6.5 Siyanürler

[16, CEFIC Siyanür Sektörü ve Çalışma Grubu, 2004] [1, Ullmann, 2001]

Bu belgenin kapsamında ‘siyanürler’, siyanür iyonu (CN^-) içeren inorganik ihtisas kimyasalı bileşiklerini ifade etmektedir. Hidrosiyanik asit de denen hidrojen siyanür (HCN) hariçtir.

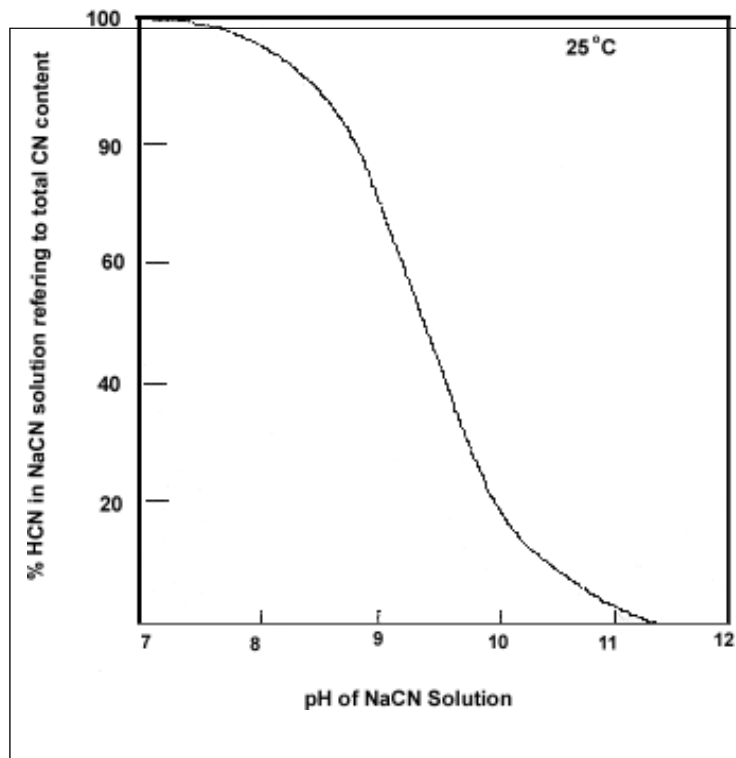
Bu kısımda yalnızca suda çözünebilir sodyum siyanür (NaCN) ve potasyum siyanür (KCN) ele alınmaktadır. Bildirilen üretim hacimlerinin düşük olması nedeniyle diğer inorganik siyanür tuzları ele alınmamaktadır.

6.5.1 Genel bilgiler

Saf NaCN ve KCN beyazdan kirli beyaza çalan kristalin katılardır. Kuru haldeyken kokusuzdurlar ve neme maruz kaldıklarında acı badem kokusu salarlar. İçinde çözüldüklerinde suya alkali pH verdikleri için bu siyanürlere genellikle ‘alkali siyanürler’ denmektedir. Bunun nedeni, zayıf bir asit ve güçlü bir bazdan elde edilen bu tuzlardan serbest alkalinin oluştuğu hidrolitik dengedir ($\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-$).

Bu katı siyanürler, 20°C ’de yaklaşık %30 NaCN ve yaklaşık %40 KCN içeren siyanür çözeltilerinin hazırlanması için suda kolayca çözündürülebilmektedir.

Bu siyanürler asitlerle (zayıf veya güçlü) temas ettiğinde veya suda çözüldüklerinde HCN açığa çıkabilmekte ve salınabilmektedir. Bu durum çözülmüş ve aynı zamanda katı haldeki siyanürler için geçerlidir. HCN ’nin serbest kalması pH ile gerçekleşmektedir. Şekil 6.24’te verilen eğri siyanür çözeltisinin temel davranışını göstermektedir.



Şekil 6.24: Siyanür çözeltisinin temel davranışı

Katı siyanürler ve renksiz siyanür çözeltileri asitlerle temas ettiği zaman renkleri beyazdan açık sarıya koyu kahverengiye kadar olan tona değişebilmektedir. Renk değişiminin yoğunluğu bir dizi parametreye göre değişmektedir. Bu davranış HCN'nin polimerleşme tepkimesine dayalıdır. Bu davranışın ürünlerin (siyanür çözeltileri - özellikle üretim sırasında - ve aynı zamanda katı siyanürler) kalitesini etkilemesi nedeniyle, siyanürlerin fazla alkali (kullanılan alkali normalde NaOH veya KOH'dır) ilavesiyle stabilize edilmesi gerekmektedir.

Bu anlamıyla alkali siyanürler, karbondioksit (su çözeltisinde zayıf bir asit olan) içeren nemli hava ile her türlü temasa karşı hassastır. İlave stabilizasyonun yalnızca bir alkali ile gerçekleşmesi durumunda, asit, karbonat oluşturmak üzere nötralize edilir ve siyanür asit tarafından ayrıştırılmaya karşı korunur.

Sodyum siyanür piyasada briket, granül veya ton halde ya da solu çözelti olarak satılmaktadır. Potasyum siyanür ise, briket olarak veya granül ya da toz halinde bulunmaktadır.

6.5.1.1 Kullanım ve pazarlar

Tüm dünyadaki siyanür üretiminin büyük bölümü, altın madenciliğinde altın cevherlerinden altın çıkarmak amacıyla sodyum siyanür uygulamasında kullanılmaktadır (üretilen toplam sodyum siyanürün yaklaşık %70'i bu amaçla kullanılmaktadır). Altın, element formunda oldukça kararlıdır ve çok sayıda agresif kimyasallarla bile kolayca tepkimeye girmez. Altın, genellikle, yalnızca bir karmaşık iyoncu madde ile birlikte güçlü bir oksitleyicinin varlığında tepkimeye girebilmekte ve suda çözünebilen hale getirilebilmektedir (çözünür altın tuzları). Altın madenciliğinde siyanürler, karmaşık iyoncular olarak kullanılmaktadır.

Siyanürlerin **dünya genelindeki** diğer en büyük iki uygulaması, organik ve inorganik bileşiklerin kimyasal sentezi (ör. farmasötikleri, gıda katkı maddelerini, yem katkı maddelerini, pigmentleri, karmaşık iyoncuları üretmek için) ve metal yüzeylerin (ör. çinko, altın, gümüş) elektrokaplamasıdır. Elektrokaplama uygulamasında, özellikle de altın ve gümüşün bırakımını sağlamak adına potasyum siyanür tercih edilir.

Avrupa'da ise, siyanürler en çok kimyasal sentez sektöründe kullanılmaktadır. Avrupa'daki en büyük ikinci uygulama alanı, metal sertleştirilmesi ile birlikte metal yüzeylerin elektrokaplamasıdır. Siyanürlerin madencilikteki kullanımı üçüncü sırada gelmektedir.

6.5.1.2 Siyanür ürünlerinin kalitesi/spesifikasyonlar

Siyanürlerin kalitesi, NaOH veya KOH hammaddelerinden kaynaklanan ağır metal safsızlığı içeriklerine göre değişmektedir. Siyanür kullanıcıları arasında en büyük talep elektrokaplama sanayiinden gelmektedir ve dolayısıyla siyanürlerdeki ağır metal safsızlıkları açısından kalite standartlarını bu sektör belirlemektedir. Madencilik sanayii, temel olarak daha yüksek ağır metal safsızlıkları içeriğine sahip siyanürleri kabul edebiliyor olmakla birlikte, bu ürünlerin temin edildikleri spesifikasyonlar elektrokaplama sanayiinde geçerli olanlarla aynıdır. Tüm nihai kullanıcılar siyanürlere ilişkin olarak aynı üst düzey kalite spesifikasyonlarını talep ederler.

Ağır metallerin yanı sıra siyanürler, kendi üretim proseslerinden kaynaklanan safsızlıkları da içerebilmektedirler. Siyanür üretim prosesinde Açığa çıkabilecek olan ana safsızlıklar siyanat (OCN^-), format (H_2COO^-) ve karbonattır (CO_3^{2-}). Bununla birlikte, genel bir ifadeyle bunların hiçbirisi siyanür uygulamalarında herhangi bir bakımdan kritik değildir (çoğu zaman bu safsızlıklar uygulama süreçlerinde zaten oluşurlar). Karbonat çoğunlukla fazla alkalinin havadaki karbondioksitle temasından dolayı açığa çıkar. Siyanürün yüksek sıcaklıklardaki sulu ayrışımı (ör. üretim prosesinin kurutma adımı, bkz. Kısım 6.5.2.6) format ve amonyak (NH_3) açığa çıkmasına yol açar. Siyanat ise, oksidasyon proseslerine dayalı olarak oluşabilmektedir. Amonyak ayrıca, özellikle yüksek sıcaklıklardaki uzun süreli depolamadan sonra çözeltilerde olası bir safsızlık olarak görülebilmektedir. Eğer katı (yaş) malzemede yavaş sulu ayrışım meydana gelirse, oluşan amonyak, malzemenin çevresine gaz halinde salınabilir, ancak normal olarak malzemenin kendisinde oluşmaz/yoğunlaşmaz. HCN ve/veya NH_3 oluşumuna yol açan bu tepkimeler nedeniyle, ticari siyanür çözeltileri (esasen ideal olmayan depolama koşulları altında uzun süre saklandıktan sonra) HCN ve/veya NH_3 kokusuna sahip olabilmektedir. Mutlak kuruluştaki siyanürler normalde bu türlerin hiçbirinin kokusunu salmazlar, zira HCN ve/veya NH_3 'ün salınmasına yol açan ayrışma tepkimesi için su bulunması gereklidir.

Tipik sıvı siyanür ürününün spesifikasyonları Tablo 6.32'de verilmektedir.

Çözelti türü	Spesifikasyonlar
Sodyum siyanüre çözeltisi	NaCN %30 +/- %0,5 NaOH %0,5 +/- %0,25
Potasyum siyanür çözeltisi	KCN %40 +/- %0,5 KOH %0,5 +/- %0,25

Tablo 6.32: Tipik sıvı siyanür ürününün spesifikasyonları

Tipik katı siyanür ürününün spesifikasyonu asgari %90 oranında saf olmasıdır (azami %2 su).

6.5.1.3 Toksisite

Siyanürlerin başlıca özelliği, her türlü maruziyet yolundan (yani yutma, soluma, cilt yoluyla emilim) çoğu yaşam formuna karşı sahip olduğu yüksek toksisiteleridir.

Siyanürler, pek çoğu serbest siyanürün kendisine benzer toksisiteye sahip olan bir dizi metal siyanür kompleksini meydana getirirler.

6.5.1.4 Siyanürlerin Avrupa ve dünyadaki üretimi

Avrupa'da ve dünya genelinde üretim miktarı bakımından en önemli alkali siyanürler **sodyum siyanür** (NaCN) ve **potasyum siyanürdür** (KCN).

Günümüzde tüm dünyadaki sodyum siyanür üretimi yılda yaklaşık 500000 tondur (kuru bazda). Tüm dünyada üretilen toplam potasyum siyanürün miktarı, sodyum siyanür üretimine kıyasla ciddi oranda daha düşüktür.

NaCN ve KCN , Avrupa'da bir düzineden daha az tesiste üretilmekte olup, bu tesislerin her birisi bu ürünlerden yılda 8000 ila 50000 arasında (kuru bazda) imal etmektedir. Bu kimyasalların önemli bir miktarı ikame edilemeyen kullanıma yönelik olarak üretilir, yani siyanürler sahadaki diğer maddelerin üretiminde ara ürünler olarak kullanılır. Bununla birlikte, NaCN ve KCN büyük oranda Avrupa dahilinde satılmak

ve Avrupa'dan ihraç edilmek amacıyla üretilmektedir.

Aynı üretim tesisleri NaCN ve KCN üretiminde de kullanılabilmektedir.

Avrupa'daki **sodyum siyanür** ve **potasyum siyanür** üretim yerleri Tablo 6.33'te listelenmektedir.

Lokasyon (şehir, ülke)	Ürün(ler)
Wesseling, Almanya	NaCN sıvı NaCN katı KCN katı
Geleen, Hollanda	NaCN sıvı
Billingham, Birleşik Krallık	NaCN sıvı
Ludwigshafen, Almanya	NaCN sıvı
Antwerp, Belçika	NaCN sıvı
Kolin, Çek Cumhuriyeti	NaCN katı
Pitesti, Romanya	NaCN sıvı
Seal Sands, Birleşik Krallık*	NaCN sıvı
Saint-Avold, Fransa*	NaCN sıvı
Roussillon, Fransa*	NaCN sıvı
* ikame edilemeyen kullanım	

Tablo 6.33: Avrupa'da sodyum siyanür ve potasyum siyanür üretim yerleri

Tüm dünyadaki siyanür üretim kapasitesi şu anda yaklaşık 500000 tonluk pazara yönelik olarak 650000 ton civarındadır. Avrupa'daki üretim kapasitesi ise, şu anda yaklaşık 80000 tonluk pazara yönelik olarak 140000 ton civarındadır.

6.5.1.5 Avrupa siyanür sanayiinin özellikleri

Avrupa'da siyanürleri büyük işletmeler (250'den fazla çalışanı olan) ve orta ölçekli işletmeler (50 ila 249 çalışanı olan) üretmektedir. Siyanür üretim tesislerinin işletilmesi amacıyla bu tesislerde istihdam edilen işgücünün sayısı çoğunlukla 60'tan azdır. Üretim süreci, orta büyüklükteki tesislerde kesintisiz işletimin ile gerçekleştirilmektedir. Üretim çoğunlukla, HCN hammaddelerinin imal edildiği daha büyük bir kimya kompleksinin parçasını oluşturan tesislerde yürütülmektedir (HCN'nin ciddi nakliye sorunlarına yol açması nedeniyle).

6.5.1.6 Ekonomi

Pazar değerleri bakımından NaCN ile KCN arasındaki farklılıklar, genellikle bunların hammaddeleri olan NaOH ve KOH'nin piyasa değerindeki farklılıkları yansıtır. KOH'nin değeri NaOH'den önemli ölçüde daha yüksek olduğu için, KCN'nin fiyatı NaCN'den daha yüksektir. 8 Aralık 2003 tarihli Chemical Market Reporter'a göre, NaCN/KCN'nin Avrupa'daki satış fiyatları dünya piyasasındaki dalgalanmalara göre değişmektedir. Bu rapora göre, fiyatlar NaCN (%100 saflıktaki) için ton başına esas olarak 1650 ABD\$'nin altında ve KCN (%100 saflıklıdaki) için ise ton başına 3000 ABD\$'nin gerisinde idi.

Son yıllarda, siyanürlerin üretimi Avrupa'da önemli ölçüde konsolide olmuştur ve bu durum ise bir dizi üretim tesisinin kapanmasıyla sonuçlanmıştır.

6.5.2 Uygulanan proses ve teknikler

6.5.2.1 Başlıca üretim prosesi türleri

Siyanürlerin üretimi için dünyada başlıca iki tür proses vardır:

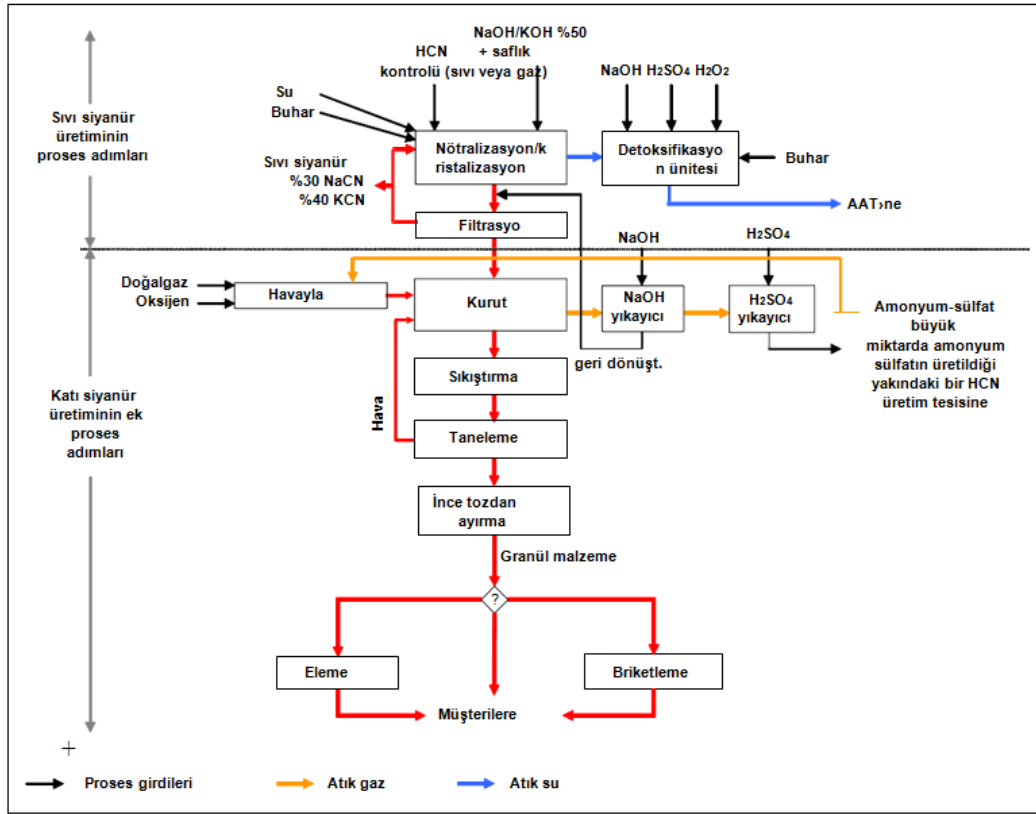
- eritme prosesi
- su ile çözme prosesi.

Eritme prosesinde siyanür kaynağına hammadde olarak gereksinim duyulmaz; siyanürlerin üretimi siyanür dışı bileşiklerden gerçekleştirilir (sodyum metalinin odunkömürü veya amonyak ile tepkimesi). Sonuç olarak, farklı türden safsızlıkları içeren katı siyanürler elde edilir; örneğin hammadde olarak karbon kullanımı neticesinde karbon siyahı.

Siyanürlerin **su ile çözme prosesinde** (nötralizasyon prosesi olarak da adlandırılan) üretilmeleri halinde ise, siyanür kaynağı HCN hammaddesi olarak temin edilir. Siyanürün üretilmesi için siyanürü kararlı ve maliyet etkin hale getiren bir karşı katyon ile uygulanması gerektiğinden dolayı, nötralizasyon maddesi olarak NaOH (NaCN üretiminde) veya KOH (KCN üretiminde) kullanılmaktadır. Bu nedenle HCN üretimi, alkali siyanürlerin üretimindeki önemli bir ara aşamadır. Bununla birlikte, bu kısmın başında açıklanan nedene bağlı olarak, bu belgede HCN üretimi ele alınmamaktadır.

Günümüzde su ile çözme prosesi tüm dünyada en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Eritme prosesleri ise yalnızca elektrik maliyetlerinin yeterince düşük olduğu yerlerde rekabetçi olabilmektedir. **Eritme prosesinin Avrupa’da endüstriyel olarak kullanılmıyor olması nedeniyle, bu kısımda sadece su ile çözme prosesi ele alınmaktadır.**

Örnek olarak, suda çözme prosesi ile siyanür üretiminin ana adımları Şekil 6.25’te verilmektedir. Sıvı siyanürler, bir nötralizasyon/kristalizasyon adımının ve bunu izleyen ürün filtrasyonunun sonucunda üretilir. Katı siyanürler (toz, granül veya briketler) müteakip proses adımlarının sonucunda üretilirler: kurutma, sıkıştırma, taneleme, ince tozdan ayırıştırma ve son olarak eleme veya briketleme.

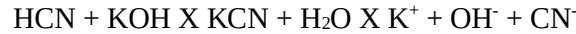
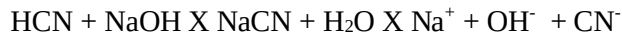


Şekil 6.25: Suda çözme prosesi ile sodyum veya potasyum üretiminin ana adımları

Avrupa’da siyanürler sıvı ve aynı zamanda katı formda üretilmektedir. Siyanür çözeltileri, en iyi nakliye veriminin elde edilmesi amacıyla genellikle konsantre hale getirilmektedir. Siyanür çözeltileri, uygulama endüstrisi sahasının çözelti nakliyesinin katı üretim maliyetlerine (yani fazla suyun buharlaşması ve katı malzemenin oluşturulması) göre rekabetçi olmasını sağlamaya yetecek şekilde siyanür üretim bölgesine yakın olduğu durumlarda kullanılır.

6.5.2.2 Proses kimyası

Siyanürlerin oluşumu, zayıf asit (HCN) ve yüksek baz (OH^-) arasındaki basit kimyasal nötralizasyon tepkimesidir. Nötralizasyon tepkimesi, hem NaCN hem de KCN üretimi ile ilgili olarak verilmektedir:



Bir alkali tuz ortaya çıkar ve bunun nedeni ise siyanür tuzunun çözünmesi/sulu ayrışımı ve ardından sudan OH^- oluşumu/serbest kalması sonrasında sudaki alkali pH’tır.

6.5.2.3 Hammaddelerin veya yardımcı kimyasalların depolama ve elleçlemesi

Hammaddeler

Siyanürlerin üretiminde hammadde olarak HCN, NaOH veya KOH ve su kullanılır.

HCN'nin ciddi nakliye sorunlarını ortaya koyan bir ürün olmasından dolayı, siyanür üretim tesisleri HCN üretim tesislerine ya da yan ürün olarak HCN üretimi yapan tesislere (ör. akrilonitril üretimi) yakın yerlerde bulunurlar. Tedarik edilen HCN, polimerizasyonun önlenmesi amacıyla mutlaka hareket halinde ve yaklaşık 5 °C'lik soğuk bir ortamda tutulur.

NaOH ve KOH, tank çiftliğinden siyanür üretim tesisine bir boru hattı aracılığıyla gönderilir. Bu hammaddeler ya tesisin bulunduğu kimya kompleksinde üretilir ya da dış tedarikçiler tarafından tank çiftliğine denizyoluyla, demiryoluyla veya karayoluyla teslim edilir. NaOH ve KOH hammaddeleri 50 ila 1000 m³ kapasiteli çelik veya paslanmaz çelik tanklarda depolanır. Tüm tanklar gereken emniyet cihazlarıyla teçhiz edilir (ör. taşma koruması, ikincil muhafaza, çift dip).

Sıvı siyanür ürününe ilişkin olarak müşterilerin talep ettikleri siyanür yoğunluğuna göre tatlı suyun hammadde olarak kullanılması mümkündür.

Yardımcı kimyasallar

NaCN/KCN üretimi için hiçbir yardımcı kimyasala ihtiyaç bulunmamaktadır.

Siyanür kalıntılarının detoksifikasyonu için hidrojen peroksit (H₂O₂) veya klor bazlı kimyasallar ve sülfürik asit kullanılmaktadır. Bu kimyasallar uygun tanklarda depolanır ve boru hattı ile siyanür tesisine ulaştırılır.

6.5.2.4 Nötralizasyon/kristalizasyon

Nötralizasyon tepkimesinin sonucunda 460 kJ/mol enerji açığa çıkar. Bu enerji, NaOH veya KOH kristallerini (kristalizasyon) oluşturmak amacıyla suyun müteakip buharlaştırma evresinde kullanılır.

Nötralizasyon tepkimesinde Hammaddeler HCN ve NaOH veya KOH hammaddelerinin stokiyometrik oranlarda olmaları gerekmektedir. Özel karıştırma cihazlarının kullanılması ve %0,2 – 3 oranında fazladan NaOH veya KOH eklenmesi sayesinde HCN'nin polimerizasyonunun önüne geçilir. Nötralizasyon tepkimesinin verimliliği, HCN bazında %98'den daha yüksek verim oranına sahiptir. Bu durum, kullanılan tüm HCN'nin nihai ürün olan NaCN veya KCN'ye aktarılıyor olduğu ve yalnızca asgari düzeyde HCN firesinin ortaya çıktığı anlamına gelmektedir.

Nötralizasyon tepkimesiyle eşzamanlı olarak veya ikinci bir adımda, su indirgenmiş basınçta buharlaştırılır ve alkali metal siyanür 100 °C'nin altında çöktürülür (kristalizasyon). Siyanürün çözeltide kalma süresi ne kadar kısa olursa, ürün o kadar arı olur ve hidroliz ürünleri ile demir safsızlıkları içeriği de o kadar düşük olur [1, Ullmann, 2001]. Buharlaştırılan su, siyanür detoksifikasyon ünitesine girmeden önce yoğunlaştırılır. Kristalleştiricideki yan tepkimenin (yani siyanürün hidrolizi) sonucunda azaltılması gereken NH₃ açığa çıkar.

Nötralizasyon tepkimesi, çözünmüş NaCN (veya KCN) tuzunun oluşmasıyla sonuçlanır (%50 NaOH ve %99 saf HCN hammaddeleri kullanıldığı zaman %46 NaCN çözeltisi; %50 KOH ve %99 saf HCN hammaddeleri kullanıldığında %47 KCN

çözeltisi). Ayrıca, talep edilen nihai ürüne bağlı olarak, ham çözelti yoğunlaştırılabilir veya suyla seyreltilebilir. Genellikle amaç, yaklaşık %30 sodyum siyanür veya %40 potasyum siyanür içeren konsantre siyanür çözeltisinin oluşturulmasıdır.

6.5.2.5 Filtrasyon

NaCN veya KCN kristalleri, filtrasyon yoluyla çözeltiden ayrıştırılır (filtreleme cihazı olarak tamburlu filtreler veya filtre presleri kullanılarak). Kullanılan filtreleme cihazına bağlı olarak, suyun %2 ila 15'i katı siyanürde kalır. Çözelti daha sonra kristalizatöre geri gönderilir ve kristaller kurutma adımına sevk edilir.

6.5.2.6 Kurutma

Nemli NaCN kristalleri (hala yaklaşık %12 su içeren) proses dahilinde kapalı bir döngüde sirküle ettirilen sıcak, CO₂ içermeyen hava ile kurutulur (yaklaşık 300 °C'de) (bkz. Şekil 6.25). Kurutma ve filtrasyon adımları, az miktarlarda ilave havanın emilebileceği ılımlı bir vakum ile işletilirler. HCN ve NH₃ ile kontamine olan fazla hava hava temizleme sistemine yönlendirilir. Kontamine hava, HCN azaltımı için NaOH ve NH₃ azaltımı için sülfürik asidin (H₂SO₄) kullanıldığı yıkama sisteminde arıtılır. Benzen gibi organik bileşiklerle kirlenmiş olması durumunda, fazla havanın hava ısıtıcılarında yakılması da mümkündür. Kurutmanın ardından kristaller sikolonlarda ayrıştırılır. Bu aşamada, siyanür tuzları %0,5 düzeyinde kadar nem içeriğine sahiptir.

6.5.2.7 Sıkıştırma

Düşük dökme yoğunluğuna sahip olan kristaller, dökme yoğunluklarının artırılması amacıyla döner silindirlere preslenir. Sıkıştırılan kristaller daha sonra granül haline getirilir.

6.5.2.8 Taneleme

Siyanür kristalleri döner bıçaklı taneleyicide granül haline getirilir.

6.5.2.9 İnce tozdan ayırma/eleme/briketleme

Tanelenme aşamasında ince toz açığa çıkabilecek olduğundan, granül üretimi öncesinde toz ayrıştırması yapılır. Granüllerin sahip olduğu ince toz içeriği, ürünün müşteri mahallinde işlenmesi ve güvenliği açısından avantajlıdır. Granüller daha sonra ya torbalar halinde paketlenir ya da briket veya toz halinde işlenirler. İnce parçacıklar elekten granüllerden ayrıştırılırlar. Briketler ise, döner silindirli pres makinesinde şekillendirilirler.

6.5.2.10 Siyanürlerin ambalajlanması ve depolanması

Katı siyanürler genellikle kaplamalı çelik varillere (çoğunlukla 50 ila 100 kg arasında ürün içeren) veya kontrplak sandıklarda nakledilen bir tonluk çuvalara (genellikle polipropilenden imal edilen ve fazladan koruma sağlanması ve ambalajın hava ve su geçirmez hale getirilmesi için iç polietilen astarı da olan) doldurulur. Varilin kapağı kilitleme halkası ile sabitlenir ve hava geçirmeyecek biçimde mühürlenir.

Variller çoğunlukla küçük sektörlerde (ör. elektrokaplama sanayii) faaliyet gösteren müşteriler için kullanılıyorken, kontrplak sandıklar büyük sektörlerdeki (özellikle madencilik sektöründeki) müşteriler için kullanılırlar.

Birden fazla kez kullanılabilen iade edilebilir ambalaj, tek kullanımlık ambalaj uygulamasının önemli bir alternatifidir. Siyanürlerin tüm dünyadaki sevkiyatında hem tek kullanımlık ambalaj hem de iade edilebilir ambalaj kullanılır.

Katıdan Sıvıya Sistem (SLS) olarak adlandırılan sistem siyanürlerin taşınmasına bir alternatif sunar. Katı siyanürler, yaklaşık 20 ton malzeme alan bir üniteye doldurulur. Bu ünite müşterinin sahasına nakledilir ve katı siyanürler kullanıcının tesisinde çözündürülür ve bir depolama tesisine pompalanır. Nakliye ünitesine sıklıkla katı siyanür malzemesi yeniden doldurulabilir.

Katı siyanürlerin ambalaj seçimi teknik, ekonomik ve çevresel hususlara bağlıdır.

Sıvı siyanürler her zaman iade edilebilir ambalajlarda (metal variller veya vagonlar) taşınır. Sıvı siyanür kullanımı, yalnızca bu maddenin üretim tesisine belirli bir yarıçapı mesafede bulunduğu durumda ekonomik bakımdan uygun olmaktadır. Çözelti yoğunluğu, kışın mevsiminde dahi çökelme olmamasını sağlayacak şekilde ayarlanabilmektedir. Sıvı siyanürün elleçlenmesi daha kolaydır ve büyük miktarlarda siyanüre gereksinim duyulan ve sulu çözeltilerin kullanılabilirdiği hallerde tercih edilen formdur.

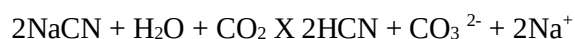
Tüm ambalajlar, zehirli maddelerin taşınması hakkındaki resmi gerekliliklere uygun olmalıdır (BM onayı). Tüm ambalajlar nakliye yönetmeliklerine göre etiketlenir.

Ürünlerin yerleştirildiği metal variller ve kontrplak sandıklar, yüksek emniyet ve yangın güvenliği sistemleri (ör. stok sahası çitle çevrilir, kilitli kapılarla donatılır ve yağışı almayacak şekilde üzeri kapatılır; stok sahasındaki yangının su ile söndürülmesi yasaktır) ile donatılmış olan özel kapalı alanda (yalnızca siyanürlerin depolandığı) depolanırlar.

6.5.2.11 Siyanürlerin depolama ve elleçlemesi

[1, Ullmann, 2001]

Kuru koşullar altında ve havadan izole edilmiş durumda iken katı siyanürler yüksek sıcaklıklarda dahi oldukça kararlıdır. Katı ve sıvı siyanür yalnızca nemli havaya maruz kalması durumunda karbon dioksit ile tepkimeye girerek HCN açığa çıkabilmektedir:



Siyanürler kuru bir yerde depolanır ve korozyondan korunurlar. Depo odaları çok iyi havalandırılır. Siyanür depolarına güçlü oksitleyiciler (ör. nitratlar, kloratlar, nitrik asit, peroksitler), asitler, gıda ve yem maddeleri, karbondioksit, su veya su içeren ürünler uzak tutulur.

Siyanür stok sahası belirgin biçimde işaretlenir ve siyanürlerin tutulduğu ve işlendiği odalara yetkisiz personelin girmesine asla izin verilmez. Dolayısıyla, siyanürün bulunduğu alan diğer alanlardan örneğin çit veya duvarlar ile ayrılır. Acil durumların yaşanması olasılığına karşılık, yakın çevrede toz yangın söndürücüler, güvenlik duşları, göz yıkama istasyonları ve panzehir bulundurulur.

Siyanür çözeltilerine temas eden ekipmanlar paslanmaz çelikten imal edilir. Bununla birlikte, konsantre siyanür çözeltileri, alkaliye dayanıklı betondan inşa edilen toplama havuzu ile sızıntıdan korunan çelik veya paslanmaz çelik konteynirlarda depolanır.

Ambalajlama (dökme konteynirlara veya vagonlara) ve müşterilere sevk öncesinde, siyanür çözeltileri üretim mahallinde 50 ila 1000 m³ kapasiteli çelik veya paslanmaz çelik tanklarda depolanır. Tüm tanklar gereken emniyet cihazlarıyla teçhiz edilir (ör. taşma koruması, ikincil muhafaza, çift dip).

Siyanürlerle çalışılması için mümkün olduğunca ihtiyatlı olunması ve bütün güvenlik önlemlerine en sıkı şekilde uyulması gerekmektedir. Yalnız çalışılması, yiyecek - içecek tüketilmesi, sigara ve enfiye kullanılması veya sakız çiğnenmesi (siyanürün elleçlenmesi sırasında) yasaktır. Siyanür bulunan bölgede yiyecek, içecek veya tütün kullanımı malzemelerinin bulundurulması da yasaktır. Siyanürün cilt veya gözle temasının ve ayrıca siyanür tozunun veya hidrojen siyanür gazının solunmasının önlenmesi için siyanürlerin üretimi sıkıca kapatılmış olan sistemlerde gerçekleştirilir. Siyanür kontaminasyonu tehlikesi varsa; kauçuk eldiven, kauçuk çizme, kauçuk iş önlüğü ve emniyet gözlüğü veya yüz ve el koruyucusu hazırda bulundurulur. Her siyanür alanının yakın çevresinde güvenlik duşları ve göz yıkama istasyonları bulundurulur.

6.5.3 Tüketim ve emisyon düzeyleri

Siyanürlerin üretimindeki hammadde, yardımcı kimyasal, enerji ve su tüketimi Şekil 6.25'te gösterilmektedir. Siyanürlerin üretiminden havaya yayılan emisyonlar Şekil 6.26'da ve suya yayılan emisyonlar ise Şekil 6.27'e verilmektedir.

Siyanürlerin üretiminden kaynaklanan emisyonlar esas olarak baca atıklarındaki HCN ve NH_3 ile sıvı atıklardaki siyanürlerden oluşmaktadır.

6.5.3.1 Hammadde ve yardımcı kimyasalların tüketimi

Nötralizasyon/kristalizasyon tepkimesi (bkz. Kısım 6.5.2.4) için HCN ve NaOH veya KOH hammaddelerine stokiyometrik oranlarda gereksinim duyulmaktadır. Az miktarda fazladan NaOH veya KOH (%0,2 – 3) gereksinimi de vardır. Tepkimesinin verimi (HCN bazında) %98'den daha yüksektir.

Sırasıyla bir ton NaCN ve bir ton KCN üretilmesi için gereken hammadde miktarı Tablo 6.3.4'te verilmektedir.

	NaOH	KOH	HCN
Ürün	ton		
NaCN	0,82		0,55
KCN		0,87	0,42

Tablo 6.34: Sırasıyla bir ton NaCN ve bir ton KCN üretilmesi için gereken hammadde miktarı

HCN şu anda alkanların amonyak ile doğrudan tepkimesi ve akrilonitril üretiminin yan ürünü olarak dolaylı bir biçimde imal edilmektedir (hidrojen siyanürün ABD'de %25'i ve Batı Avrupa'da %20'si amonyak varlığında propan ve propilenin oksidasyonu ile gerçekleştirilen akrilonitril üretiminin yan ürünü olarak elde edilmektedir [1, Ullmann, 2001]).

HCN'nin akrilonitril fabrikasından geldiği durumda, HCN hammaddesinde bulunan safsızlıklar (%93 saf HCN) arasında büyük oranda benzer bulunur (yaklaşık 70 ppm). HCN hammaddesinde başka önemli safsızlık bulunmaz.

Üretim prosesinin sonucunda çevreye yayılan ağır metalleri sınırlamak ve elektrokaplama sanayiinin gereksinimlerini karşılamak amacıyla, siyanürlerin üretiminde çok düşük ağır metal içeriğine sahip olan NaOH ve KOH kullanılır (bkz. Kısım 6.5.1.2).

Atık sudaki siyanür kalıntılarının oksidatif olarak giderilmesi (detoksifikasyon ünitesinde) için hidrojen peroksit (H_2O_2) veya klor bazlı kimyasallar kullanılmaktadır.

NaOH and sülfürik asit (H_2SO_4), kurutma adımının ardından HCN ve NH_3 'ün azaltılması için havalı temizleme sisteminde kullanılır. Yılda 20000 ton NaCN (kuru bazda) üretilen bir tesiste tipik olarak 100 detoksifikasyon malzemesi (H_2O_2 veya klor bazlı kimyasallar), 50 tondan daha az H_2SO_4 ve 100 tondan daha az NaOH kullanılmaktadır.

6.5.3.2 Enerji tüketimi

Siyanür üretimi ile ilgili enerji maliyetleri esasen elektrik ve buhar ile ilgilidir. Elektrik; kumanda sistemlerine, motorlara ve pompalara güç verilmesi ve tankların ve NaOH iletiminde kullanılan boruların ısıtılmasında kullanılır. Hava kurutucularına güç verilmesinde doğal gaz kullanılır. Kristalizasyonda ve atık su detoksifikasyon ünitesinde buhar kullanılır. Buhar, yüksek basınçlı brülörlerle üretilir.

Buhar tüketimi, %100 NaCN/KCN için 1,3 – 1,5 ton buhar/t arasındadır. Elektrik tüketimi, %100 NaCN/KCN için 0,1 – 0,15 ton MWh/t arasındadır.

6.5.3.3 Su tüketimi

Siyanürlerin üretiminde aşağıdaki amaçlarla su kullanılır:

- siyanür çözeltisinin hazırlanması
- ekipmanların temizlenmesi
- ekipmanların soğutulması.

Siyanür çözeltisinin üretiminde (sadece nötralizasyon/kristalizasyon ve filtrasyon adımları için) suya boru hattında dozlama yapılarak hammadde şeklinde gereksinim duyulmaktadır. Ticari uygunluktaki siyanür çözeltisinin üretiminde gereksinim duyulan suyun büyük bölümü, başlıca su kaynağı olan kostik (NaOH veya KOH) çözeltiden gelir. Gerek duyulan ilave su, ya taze sudur ya da proses suyudur.

Su ayrıca ekipmanların soğutulması prosesinde de kullanılmaktadır (ör. soğutma kuleleri).

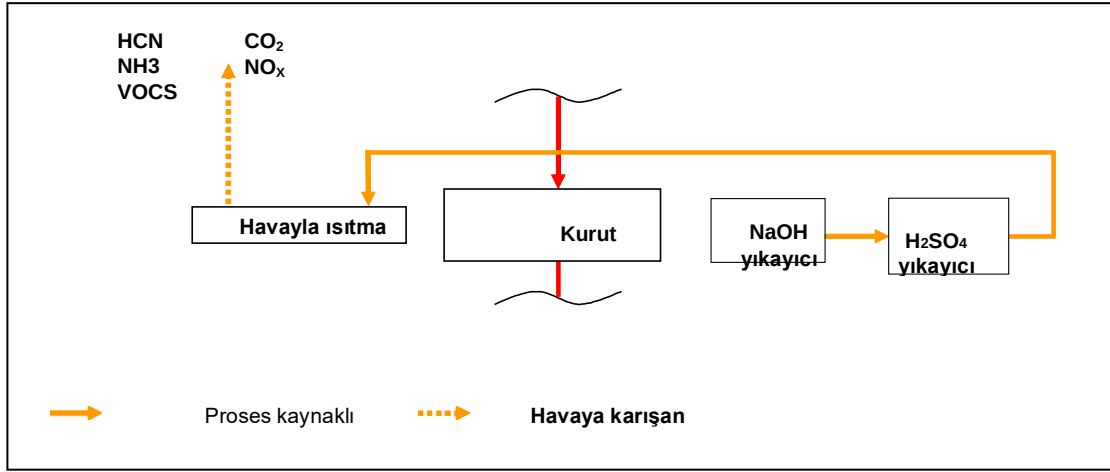
Bunlara ek olarak, su ekipmanların temizlenmesi prosesinde de kullanılır (yıkama ve durulama suyu). Temizliğin ardından, siyanürle kontamine olan su toplanır ve üretim prosesinde yeniden kullanılır. Düşük yoğunluklu siyanür içeren su detoksifikasyon ünitesine gönderilir.

6.5.3.4 Hava emisyonları

Katı ürün ve çözelti olarak NaCN ve KCN üretimi yapılan ve iyi bir şekilde işletilen siyanür üretim fabrikasındaki hava emisyonları Tablo 6.35'te verilmektedir.

Kirlenici	Havaya yayılan emisyonlar ¹
	%100 NaCN veya KCN'de g/t
HCN	0,5 – 2
NH_3	0,7 – 3
NO_x	100 – 500
VOC'ler	0 - 0,01
¹ Değerler, farklı siyanür üretim fabrikalarındaki emisyonların ölçümlerinden türetilmiştir. Aralıklar, kullanılan proses ve teknolojiye ve sahadan sahaya farklılaşan sahaya özgü koşullara (yani atık su arıtımı) bağlı olarak en iyi uygulamayı temsil eder. Örneğin, bir tesiste her üç ayda bir kez emisyon analizi yapıldığı bildirilmektedir.	

Tablo 6.35: İyi bir şekilde işletilen siyanür üretim tesisinden havaya karışan emisyonlar



Şekil 6.26: Siyanürlerin üretiminden havaya yayılan emisyonlar

NH₃ ve HCN emisyonları

NH₃ ve HCN, kurutma adımından kaynaklanan fazla havada bulunan kontaminantlardır.

NH₃, siyanürlerin yüksek sıcaklık altındaki sulu ayrışımının sonucu olarak ortaya çıkar. Siyanat (OCN⁻) ilk sırada oluşur ve NH₃ formasyonuna yol açar.

HCN ise, tepkimeyen hammadde olarak nötralizasyon/kristalizasyon adımından açığa çıkar

NH₃ ve HCN, HCN'nin ve sülfürik asidin (H₂SO₄) NH₃ azaltımı için NaOH kullanılan bir yıkama sisteminde azaltılır. Alkali yıkayıcıda geri kazanılan NaCN'yi içeren çözelti, üretim prosesine geri dönüştürülür. Asit yıkayıcıda geri kazanılan amonyum sülfatı içeren çözelti geri dönüştürülür; yani zorunlu yan ürünler olarak büyük miktarlarda amonyum sülfatın üretildiği yakındaki bir HCN üretim tesisine gönderilir.

Sağlık ve güvenlik nedenleriyle, NH₃ ve HCN'nin tespiti için çalışma alanlarına izleme cihazları kurulur.

CO₂ ve NO_x emisyonları

CO₂ ve NO_x emisyonları, NaCN/KCN kristallerini sıkıştırma öncesinde kurutmaya yarayan havalı kurutuculara güç verilmesi için yakılan doğal gazdan açığa çıkarlar. Isıtıcılardan kaynaklanan yanma gazları (CO₂ ve NO_x) havaya yayılır.

Saatteki en düşük NO_x emisyon oranının elde edilmesi için tüm önlemler alınır. Bunlar arasında aşağıdakiler yer almaktadır:

- brülör konstrüksiyonunun optimizasyonu
- proses gazlarındaki azot bileşiklerinin indirgenmesi
- VOC yoğunluğu yüksek olan gaz akışlarının VOC kontaminasyonu içermeyen gaz akışlarından ayrıştırılması
- debilerin düşürülmesi.

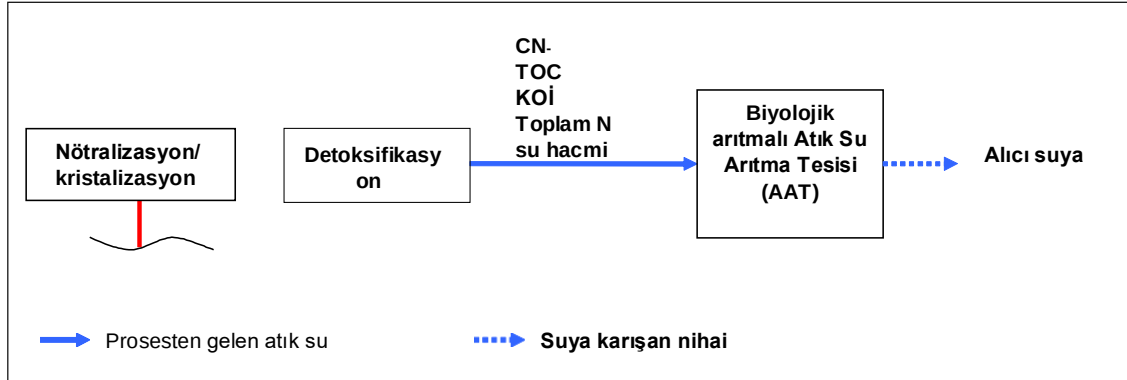
VOC emisyonları

VOC emisyonları, yukarıda belirtilen hava ısıtıcılarında organik bileşiklerle (HCN hammaddesindeki bir safsızlık olarak rastlanabilen benzen gibi - bkz.

Kısım 6.5.3.1) kontamine olan havanın yakılmasından kaynaklanmaktadır. VOC'ler hava ısıtıcılarında azaltılırlar.

6.5.3.5 Su emisyonları

Atık su büyük oranda nötralizasyon/kristalizasyon adımıyla kaynaklanır. Atık su emisyonları çoğunlukla atık su akışlarındaki serbest siyanürden meydana gelir.



Şekil 6.27: Siyanürler üretiminden suya karışan emisyonlar

Siyanür çözeltilerinin yoğunlaştırılmasından kaynaklanan fazla su kristalizasyon adımıyla buharlaştırılarak yoğunlaştırıldıktan sonra prosese geri alınır ya da detoksifikasyon ünitesine gönderilir.

Detoksifikasyonun ardından (bkz. Kısım 6.5.4.1), kamusal su yollarına gönderilen arıtılmış atık sudaki siyanür yoğunluğu 0,01 ppm serbest siyanürün oldukça altındadır.

Buharlaştıran suyun büyük bölümü daha sonra yoğunlaştırılıyor olmakla birlikte, az miktardaki buhar ve yoğunlaşmayan gazlar havaya salınmadan önce arıtılmalıdır. Bu işlem, yağ yıkama kuleleri veya yakma veya bunların her ikisinin bir kombinasyonu kullanılarak gerçekleştirilir. Yağ yıkama kulesi sistemleri, yoğunlaşmayan gazları alıkoymak veya nötralize etmek için tasarlanmış sıvı yıkama çözümlerinden yararlanırlar. Bu sistemler için azaltım verimi %98'in üzerindedir. Gazların detoksifikasyonu için yakma veya termal oksidasyon sistemleri de kullanılmaktadır. Bu sistemlerin azaltım verimi ise %99'dan fazladır.

Katı ürün ve çözelti olarak NaCN ve KCN üretimi yapılan tipik bir siyanür üretim fabrikasından atık su arıtma tesisine (AAT) deşarj edilen su düzeyleri Tablo 6.36'da verilmektedir. Bu düzeyler detoksifikasyonun sonrasına ve biyolojik atık su arıtma tesisinin öncesine aittir.

Kirlenici	AAT'ne giden Emisyonlar
	%100 NaCN veya KCN'de g/t
$\text{NH}_4^{(+)}\text{-N}$	400 – 2000
KOİ	800 – 4000
CN^-	0.4 – 6
TOC	300 – 1500

Tablo 6.36: Tipik siyanür üretim tesisinden AAT'ne giden deşarj düzeyleri

6.5.3.6 Katı atıklar

Kimyasal tepkime sonucunda katı atık açığa çıkmaz (ör. katı siyanür atığı yoktur). Şartname dışı katı siyanür ürünleri, siyanürlerle kontamine olmuş sularda çözünerek ve nötralizasyon/kristalizasyon adımıyla yeniden enjekte ederek üretim prosesine geri dönüştürülür.

Öte yandan, kontamine yalıtım maddeleri, kullanılmış eldivenleri ve hasarlı ambalajlar (dolum veya depolama işlemlerinden kaynaklanan) üretim prosesinde açığa çıkan katı atıklardır. Tüm katı atıklar bertaraf edilmeden önce siyanür kalmayacak şekilde su ile yıkanır (metaller çelik fabrikasında geri dönüştürülür; geri kalanlar ise bertaraf edilir veya yakılır). Siyanür içeren yıkama suyu, arıtılması amacıyla detoksifikasyon ünitesine gönderilir.

6.5.3.7 Koku ve toz emisyonları

Siyanür fabrikalarındaki başlıca gürültü kaynakları motorlar, pompalar ve fanlardır. Gürültü düzenli olarak izlenir ve böylece rahatsızlık kaynağına dönüşmesi önlenir. Siyanür üretim tesislerinde koku sorunu yoktur.

6.5.3.8 İzleme

Hava, hesaplamalar ya da ölçümler yapılarak izlenir. Bazı tesisler, hava emisyonlarının bir ila üç yılda bir izlendiklerini ve hava temizleme sistemi veriminin günlük olarak takip edilmekte olduğunu bildirmektedir.

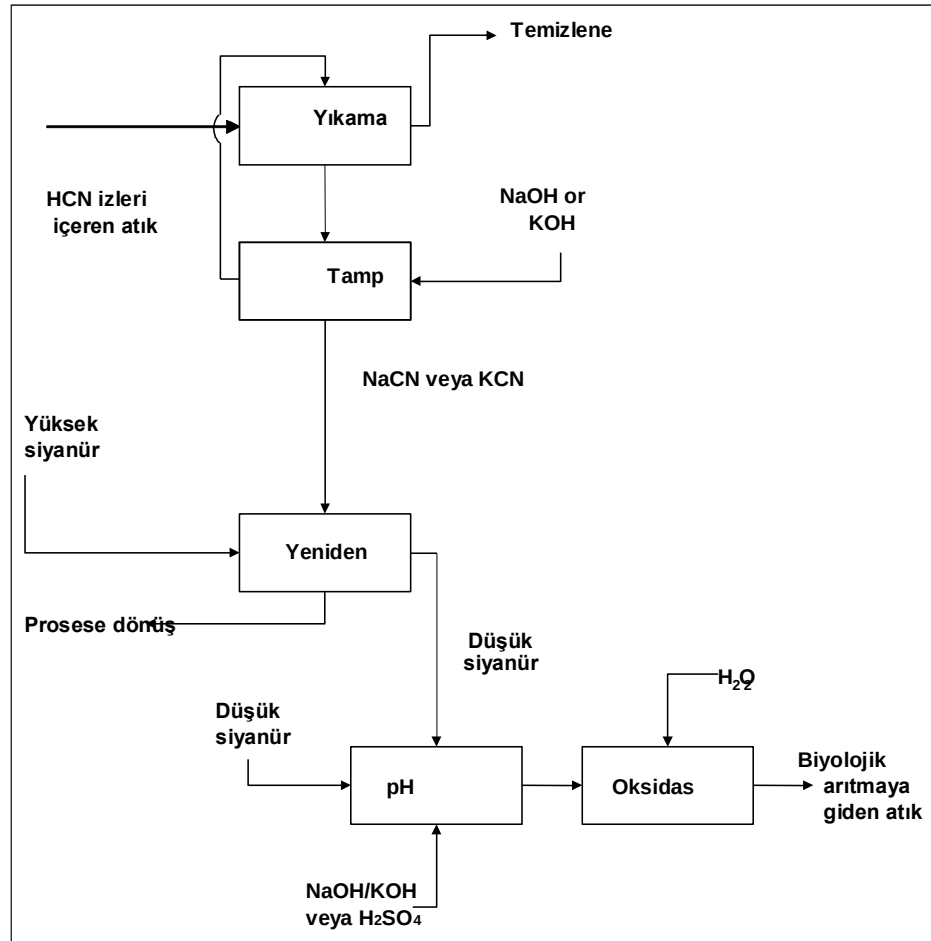
Su emisyonları ise, sürekli olarak (bazı durumlarda, serbest siyanür ve toplam siyanür bakımından çevrimiçi analiz ile) veya kirleticiye bağlı olarak düzenli (çoğunlukla günlük) bir şekilde (analiz) izlenir.

6.5.4 MET tespitinde göz önüne alınması gereken teknikler

6.5.4.1 Oksitleyici madde olarak hidrojen peroksit (H_2O_2) kullanılarak atık gazlardan ve atık sulardan siyanürlerin giderilmesi

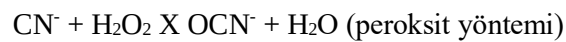
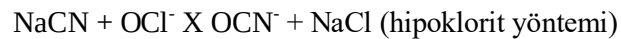
Tanım

Siyanürler (HCN gazı biçimindeki) NaOH çözelti (veya KOH çözeltisi) ile yıkama kulesi kullanılarak atık gazlardan uzaklaştırılır. Çözelti, tampon kap ile yıkayıcı arasında devridaim yaptırılır. Serbest OH^- içeriği hava akışından HCN'nin absorpsiyonu bakımından çok düşükse, çözelti çözeltiden düzenli olarak numune alınır ve değiştirilir. Siyanürlerle yüklü olan kullanılmış çözelti, nötralizasyon/kristalizasyon adımıdaki hammaddeleri ikame etmek için CN^- bakımından zengin diğer atık su akışları ile birlikte daha sonra yeniden şartlandırılır (yeniden şartlandırma, temelde oldukça kararlı/homojen bir CN^- konsantrasyonu elde etmek için kullanılmış çözeltinin karıştırılmasından meydana gelir) (bkz. Şekil 6.2.5). Yeniden şartlandırma ünitesinde CN^- içeriği düşük atık su akışı mevcuttur. Geri kalan siyanür, pH ayarlamasından ve hidrojen peroksit (H_2O_2) ile oksidatif imhadan yararlanılarak CN^- içeriği düşük atık su ile birlikte imha edilir. Bu tekniğin şeması Şekil 6.28'de gösterilmektedir.



Şekil 6.28: Atık gazlardan ve atık sulardan siyanürlerin yok edilmesi

H₂O₂ tabanlı teknolojinin kullanılması (örneğin hipokloritin aksine) tuzların ve AOX yan ürünlerinin açığa çıkmasına neden olmaz.



Tepkimenin çözünür bakır, vanadyum, tungsten veya gümüş gibi bir geçiş metali ile 5 ila 50 mg/l yoğunluklarda katalizlenmesi yaygındır. Oksidasyon için siyanürün kilogramı başına 1,26 kg H₂O₂ kullanılması gerekmektedir [41, H₂O₂.com, 2003].

Elde edilen çevresel yararlar

- atık gazlardan ve atık sulardan HCN/CN⁻'nin giderilmesi
- atık su akışlarının hammadde olarak yeniden kullanımı
- atık suda AOX olmaması
- kontamine atık olmaması

Biyolojik AAT'ne deşarj ile ilgili olarak elde edilen emisyon düzeyleri Tablo 6.37'de verilmektedir.

	Yoğunluk	Kütle debisi	Referans
Atık gaz	1 mg HCN/m ³	3 g HCN/h	CyPlus,
Atık su	1,1 mg CN/l	2,3 g CN/h	Almanya

Tablo 6.37: Siyanürlerin oksidatif imhasının ardından elde edilen emisyon düzeyleri

Çapraz-medya etkileri

- enerji tüketimi
- hidrojen peroksit (H₂O₂) tüketimi
- katalizör tüketimi

Operasyonel veriler

		Aritma sistemi girişindeki debi ve yoğunluk	Referans
Aritma kapasitesi	Gaz akışı	3400 m³/s 50 mg HCN/m³	CyPlus, Almanya
	Yüksek CN⁻ yoğunluklu atık su	1 m³/s %5 CN⁻	
	Düşük CN⁻ yoğunluklu atık su	15 m³/s 700 mg HCN/m³	
Genel verim	%99,9		

Tablo 6.38: Siyanürlerin imhasına ait operasyonel veriler

Hidrojen siyanür (HCN) gazının salınımını önlemek için pH değeri 9 – 10 düzeyinde muhafaza edilmelidir.

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

- AOX yükünün olmaması nedeniyle atık su arıtımı ile ilgili maliyet düşüştü. Bu teknik bazı tesislerde uygulanmaktadır.

Uygulamanın itici gücü

- atık gazlar ve atık sulardan toksik bileşiklerin giderilmesi.

Örnek fabrikalar

- CyPlus fabrikası, Almanya.

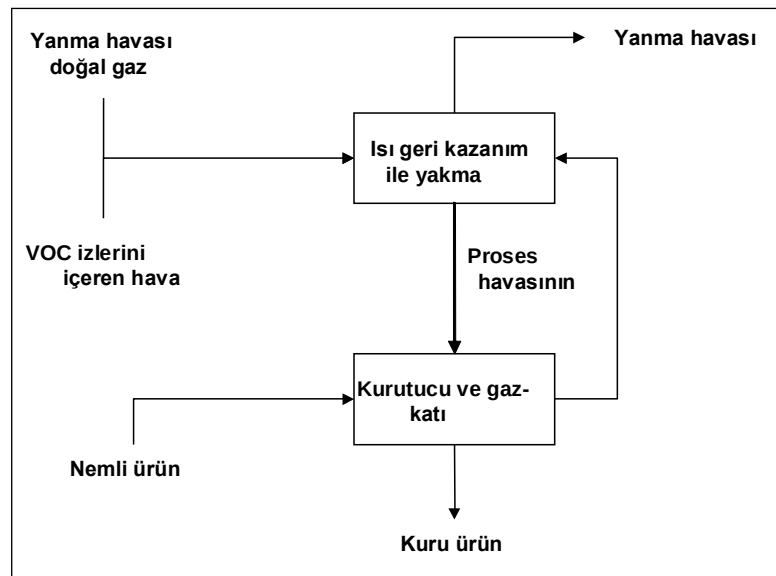
Referans literatür

[41, H2O2.com, 2003]

6.5.4.2 Uçucu organik bileşikleri (VOC'ler) içeren proses havasının yakılması

Tanım

Kullanılan HCN hammaddesinde, üretim prosesinin farklı hava akışlarında bulunabilen uçucu organik bileşikler (ör. benzen) az miktarlarda bulunmaktadır. VOC'leri içeren hava akışları belirlenir ve diğerlerinden ayrıştırılır. VOC'leri içeren hava akışları doğal gaz ile çalışan hava ısıtıcısında yakılır. Yakmadan elde edilen enerji, siyanür kristallerinin kurutulmasında kullanılan havayı ısıtmak için kullanılır. Bu tekniğin şeması Şekil 6.29'da gösterilmektedir.



Şekil 6.29: Uçucu organik bileşikleri (VOC'ler) içeren proses havasının yakılması

Elde edilen çevresel yararlar

- atık gazlardan VOC'lerin (benzen gibi) giderilmesi
- hava akımlarında bulunan benzenin yakıt olarak kullanılması yoluyla doğal gazdan tasarruf edilmesi
- yakma işleminden geri kazanılan enerjinin siyanür kristallerinin kurutulmasında kullanılması

Elde edilen emisyon düzeyleri Tablo 6.39'da verilmektedir.

	VOC yoğunluğu	Kütle debisi	Referans
Atık gaz	<0,6 mg/m ³	0,4 g/h	CyPlus, Almanya

Tablo 6.39: VOC'lerin yakılmasından sonra elde edilen emisyon düzeyleri

Çapraz-medya etkileri

- yok.

Operasyonel veriler

		Arıtma sistemi girişindeki debi ve yoğunluk	Referans
Arıtma kapasitesi	Gaz akışı	2500 m ³ /s Değişken benzen yoğunluğu	CyPlus, Almanya
Genel verim		%99,9	

Tablo 6.40: VOC'lerin yakılmasına ait operasyonel veriler**Uygulanabilirlik**

- genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

- enerji maliyetlerinin düşürülmesi
- karşılaştırmalı olarak düşük yatırım maliyetleri.

Uygulamanın itici gücü

- atık gazlardan toksik bileşiklerin giderilmesi.

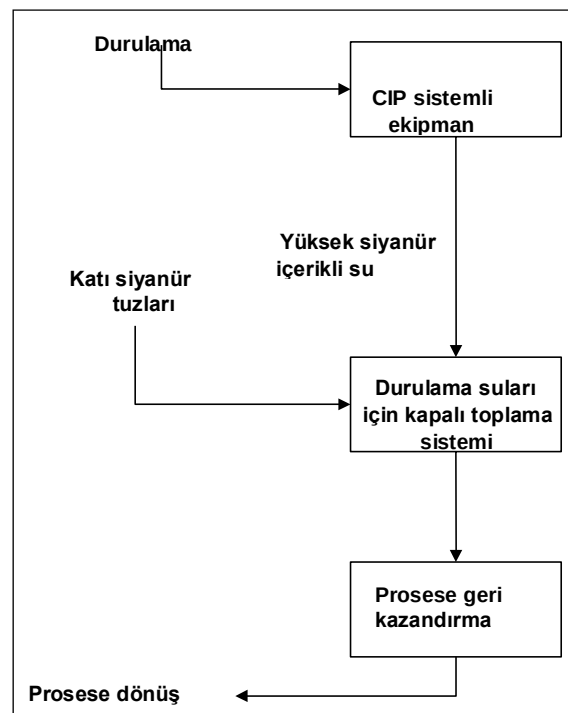
Örnek fabrikalar

- CyPlus fabrikası, Almanya.

6.5.4.3 Siyanürlerle kontamine ekipmanların Yerinde Temizleme (CIP) sistemleri

Tanım

Üretim sırasında boru hatlarında, makinelerde ve kaplarda katı siyanür birikebilmekte ve bunun sonucunda ekipman arızası veya tıkanması görülebilmektedir. Yerinde Temizleme (CIP) sistemi, ekipmanların kapalı sistemde kolayca temizlenmesine ve durulanmasına olanak tanımaktadır. Bu sistem sayesinde işçiler zararlı emisyonlara maruz kalmamaktadır. Siyanür içeren durulama suyu kapalı boru tesisatında toplanır ve tanklarda depolanır. Durulama suyu daha sonra hammadde olarak tatlı su kullanımını azaltmak için prosese geri dönüştürülür. Ayrıca, şartnameye uymayan katı siyanür tuzları, üretilen tehlikeli atık miktarını azaltacak şekilde durulama suyu toplama tanklarında çözündürülür ve prosese geri kazandırılırlar. Bu tekniğin şeması Şekil 6.30'da gösterilmektedir.



Şekil 6.30: Siyanürlerle kontamine ekipmanların Yerinde Temizleme (CIP) sistemi

Elde edilen çevresel yararlar

- siyanürleri içeren katı atık olmaması
- siyanürleri içeren atık suyun proses içinde geri kazanımı
- hammadde tüketiminin azaltılması (yani tatlı su)
- işçilerin korunması
- çevreye ve çalışma sahasına yayılan emisyonların azaltılması

Elde edilen emisyon düzeyleri Tablo 6.41’de verilmektedir.

	Yoğunluk	Kütle debisi	Referans
Katı atık		0 kg/yıl	CyPlus, Almanya

Tablo 6.41: Siyanürlerle kontamine ekipmanların temizlenmesi ile elde edilen emisyon düzeyleri

Çapraz-medya etkileri

- enerji tüketimi.

Operasyonel veriler

		Arıtma sistemi girişindeki debi ve yoğunluk	Referans
Arıtma kapasitesi	Durulama suyu	15 m³/s değişken siyanür yoğunluğu	CyPlus, Almanya
Genel verim	%99 ¹		
¹ Siyanürlerin geri kalan %1'i yan ürünler halinde birleşmekte (sulu ayırışım) ya da nihai olarak siyanür detoksifikasyon ünitesine gitmektedir.			

Tablo 6.42: Siyanürlerle kontamine ekipmanların temizlenmesine ilişkin operasyonel veriler

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

- atık su arıtımı ile ilgili maliyet düşüşü
- hammadde maliyetinin azaltılması.

Uygulamanın itici gücü

- çevreye ve çalışma sahasına yayılan emisyonların azaltılması

Örnek fabrikalar

- CyPlus, Almanya.

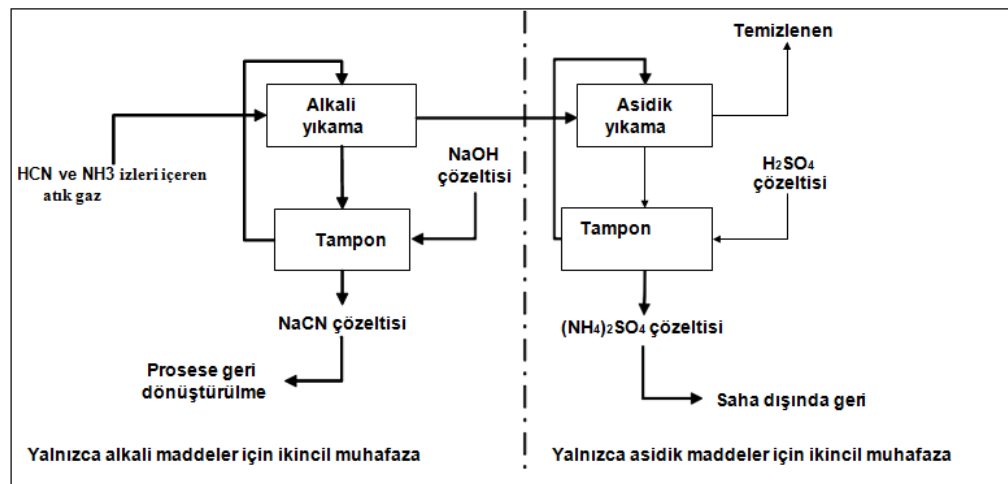
6.5.4.4 Atık gazlardan HCN ve NH₃ giderimi

Tanım

Hidrojen siyanür (HCN) ve amonyak (NH₃), NaOH çözeltili bir alkali yıkayıcı ve H₂SO₄ çözeltili bir asidik yıkayıcı kullanılarak atık gazlardan uzaklaştırılır. Her yıkayıcı için çözelti, tampon kap ile yıkayıcı arasında devridaim yaptırılır. Serbest OH⁻ içeriği hava akışından HCN'nin absorpsiyonu bakımından çok düşükse veya serbest H₂SO₄ içeriği amonyak absorpsiyonu bakımından çok düşükse, her bir yıkayıcıdaki çözeltiden düzenli olarak numune alınır ve değiştirilir. Alkali yıkayıcıdan gelen kullanılmış çözelti, nötralizasyon/kristalizasyon adımıyla hammaddelerin yerini alması amacıyla prosese geri dönüştürülür (bkz. Şekil 6.25). Asidik yıkayıcıda oluşan amonyum sülfat çözeltisi saha dışında (örneğin gübre fabrikalarında) geri dönüştürülebilir.

Güvenlik amacıyla, asidik yıkayıcının ikincil muhafazası, alkali yıkayıcının ikincil muhafazasından ve üretim binasının geri kalanından kesin olarak ayrılır. Buradaki amaç, kaza yaşanması durumunda asitlerin siyanür içeren çözeltilere temas etmesini önlemektir, zira bu durumda çevreye HCN yayılacaktır.

Bu tekniğin şeması Şekil 6.31'de gösterilmektedir.



Şekil 6.31: Atık gazlardan HCN ve NH₃ giderimi

Elde edilen çevresel yararlar

- atık gazlardan HCN ve NH₃ giderimi
- alkali yıkayıcıdan atık suyun gelmemesi (ham maddelerin yerini alması alkali yıkayıcının prosese yeniden kullanılması)
- asidik ve alkali muhafazanın kesin biçimde ayrıştırılması, kaza durumunda tehlikeli madde emisyonlarının potansiyelini azaltır.

Elde edilen emisyon düzeyleri Tablo 6.43'te gösterilmektedir.

	Yoğunluk	Kütle debisi	Referans
HCN	1 mg/m ³	3 g/h	CyPlus, Almanya
NH ₃	1,2 mg/m ³	3 g/h	

Tablo 6.43: Atık gazlardan HCN ve NH₃ gideriminde elde edilen emisyon düzeyleri

Çapraz-medya etkileri

- enerji tüketimi.

Operasyonel veriler

		Arıtma sistemi girişindeki debi ve yoğunluklar	Referans
Arıtma kapasitesi	Gaz akışı	3400 m ³ /s 50 mg/m ³ HCN 250 mg/m ³ NH ₃	CyPlus, Almanya
Genel verim		%99,2	

Tablo 6.44: Atık gazlardan HCN ve NH₃ giderimine ilişkin operasyonel veriler**Uygulanabilirlik**

- genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

- düşük işletme maliyetleri
- hammadde maliyetinin azaltılması.

Uygulamanın itici gücü

- atık gazlardan toksik bileşiklerin giderilmesi.

Örnek fabrikalar

- CyPlus, Almanya.

6.5.4.5 Katı siyanürlerin taşınması için iade edilebilir ambalaj

Tanım

Katı siyanürlerin taşınmasında tek kullanımlık ambalajların yanı sıra iade edilebilir ambalajlar da kullanılmaktadır. Dolum hattında, ambalajlara (variller, kutular, IBC'ler) siyanür doldurulur. Müşteri ambalajı boşalttıktan sonra, bu ambalaj malzemeleri mühürlenerek üreticiye iade edilir. İkinci bir seçenek olarak ise, ambalajın siyanürlerle temas etmemiş olan kısmı (yani kontrplak sandık) müşteri tarafından sökülüp tekrar kullanılmak üzere kontrol edildiği ve birleştirildiği üretici tesisine iade edilir. Müşterilere, işçilerin maruziyetini önlemek amacıyla ambalaj içeriğini kapalı bir sistemde boşaltabilecekleri boşaltma cihazları sağlanabilir.

Elde edilen çevresel yararlar

- kontamine ambalaj ve atık miktarının azaltılması

Çapraz-medya etkileri

- iade edilen ambalajın taşınması ek yakıt tüketimine yol açar.

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

- ambalaj maliyetlerinin düşürülmesi (sözleşmeye bağlı olarak, bu giderleri üretici ya da müşteri üstlenmek durumundadır)
- atık arıtma masraflarının düşürülmesi.

Uygulamanın itici gücü

- kontamine atığın azaltılması

Örnek fabrikalar

- CyPlus, Almanya.

6.5.4.6 Tesis işletiminde bilgisayarlı kontrol sisteminden yararlanılması**Tanım**

Siyanür üretim fabrikasının işletimi, özellikle güvenlik ve çevre kontrolünün sağlanması adına çok sayıda parametrenin sıklıkla izlenmesini ve proses koşullarında ayarlamalar yapılmasını gerektirmektedir. Bilgisayar kontrol sistemi yüzlerce proses parametresinin izlenmesine yardımcı olabilmekte ve güvenli ve çevresel açıdan sağlam işletimi teminen gereken ayarlamaları otomatik olarak yapabilmektedir. Bilgisayarlı bir kontrol sisteminin kullanılması sayesinde, örneğin tankların aşırı dolmasını önlemek veya atık su üretimini en aza indirmek için otomatik kilitlemeler uygulanabilmektedir.

Elde edilen çevresel yararlar

- emisyonlarının azaltılması
- kontamine atık suyun azaltılması
- iş sağlığı ve güvenliği
- hammadde tüketiminin azaltılması.

Çapraz-medya etkileri

- yok.

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

- üretim maliyetlerinde ılımlı azalma (ör. enerji, atık artımı).

Uygulamanın itici gücü

- proses koşullarının daha etkin kontrolü
- emisyonlarının azaltılması.

Örnek fabrikalar

- CyPlus, Almanya.

6.5.4.7 Siyanür tesislerinin çift koruması

Tanım

Sızıntıların önlenmesine yönelik bütün önlemler alınsa dahi, siyanür üretim tesislerinde sızıntılar (tesis operasyonlarından veya beton ya da diğer geleneksel inşaat malzemelerinin çatlamasından kaynaklanıp kaynaklanmamalarına bakılmaksızın) meydana gelebilmektedir ve üretim tesisinin zemininde siyanürle kontamine olmuş suyun oluşmasına neden olabilmektedir. Zeminde ve çukurlarda çift muhafaza sisteminin sağlanması, siyanürün toprağa veya yeraltı suyuna salınma potansiyelini azaltmaktadır.

Muhafaza sistemi, binadaki en büyük ekipmanın hacmini kapsayacak şekilde boyutlandırılır. muhafaza amacıyla siyanürlere dayanıklı olan çelik, paslanmaz çelik veya özel plastik malzemeler kullanılabilir.

Elde edilen çevresel yararlar

- toprak kontaminasyonunun azaltılması
- kontamine inşaat malzemelerinin azaltılması

Çapraz-medya etkileri

- yok.

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

- büyük oranda kullanılan inşaat malzemesine bağlı olarak yaklaşık 100 EUR'dan 5000/m² EUR'a kadar değişen maliyet aralığı
- temizleme ve iyileştirme maliyetlerinin azaltılması.

Uygulamanın itici gücü

- siyanürle kontamine olmuş suyun toprağa sızmasına karşı daha fazla güvence.

Örnek fabrikalar

- CyPlus, Almanya.

6.5.4.8 Uluslararası Siyanür Yönetim Kodunun (ICMC) uygulanması**Tanım**

Altın üretimine yönelik olarak siyanürün imali, nakli ve kullanımına yönelik Uluslararası Siyanür Yönetim Kodu (ICMC), Birleşmiş Milletler Çevre Programı (UNEP) ve Uluslararası Metaller ve Çevre Konseyi (ICME) himayesinde oluşturulan çok paydaşlı bir komite tarafından geliştirilmiş olan ve gönüllük esasına dayanan bir sektör kodudur. Tüm dünyada faaliyet gösteren altın madenciliği endüstrisindeki gönüllülük esaslı bir programdır. Kodun amacı, siyanürlerin üretimi, nakliyesi ve altın madenciliğindeki kullanımında insan ve çevrenin korunmasını sağlayan güvenlik, çevre ve kalite yönleri bakımından oldukça yüksek standartların sağlanmasıdır.

Kodun siyanür üretimi fabrikalarındaki uygulaması denetim, sertifikalandırma ve tesis personelinin eğitimi gibi faaliyetleri içermektedir.

Elde edilen çevresel yararlar

- siyanürlerin üretiminin genel çevresel etkisinin azaltılması.

Çapraz-medya etkileri

- yok.

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

Kodun uygulanması ile elde edilecek tasarruf bulunmamaktadır. Maliyetler, siyanür üreticisinin uygulamakta olduğu standartlara bağlıdır ve böylelikle sağlam bir çevre yönetim sistemine zaten sahip olan üreticiler için daha düşük gider kalemi ortaya çıkıyorken, sahip olmayanlar bakımından daha fazla gider kalemi ortaya çıkacaktır.

Denetim işlemi bir gün sürebilir ve kurum içindeki denetim hazırlıkları ise personel giderleri gibi ilgili masraflarla birlikte birkaç günden birkaç haftaya kadar zaman alabilir.

Örnek fabrikalar

- CyPlus, Almanya.

Referans literatür

<http://www.cyanidecode.org/>

6.5.4.9 Katı siyanürler için depolama önlemleri

Tanım

Katı siyanürler, tehlikeli malların taşınmasına ilişkin BM sertifikalı ambalajlarda paketlenir ve siyanür tesisinde özel olarak tasarlanmış depolama binalarında tutulur. Bu depolama binaları, yetkisiz personelin girişini engellemek amacıyla için çitle çevrilir ve kilitlenir. Katı siyanürler suda kolayca çözünür ve bu nedenle binaya yağmur ve yüzey suyunun girmesini önleyen depolama binaları inşa edilir. Ayrıca, binada yangın söndürme amacıyla su kullanımı da yasaktır (yangın söndürme maddesi olarak alkali köpükler kullanılmalıdır). Bu tür köpükler kullanılması durumunda HCN serbest kalabileceğinden, asidik köpüklerin kullanılması yasaklanmıştır).

Elde edilen çevresel yararlar

- toprak ve su kontaminasyonunun azaltılması
- kontamine inşaat malzemelerinin azaltılması

Çapraz-medya etkileri

- yok.

Uygulanabilirlik

- katı siyanür tuzlarının ambalajlarda depolandığı durumda genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

- düşük inşaat maliyeti.

Uygulamanın itici gücü

- emniyet ve güvenlik standartlarının artırılması.

6.5.4.10 Çok düşük ağır metal muhtevasında NaOH ve KOH kullanımı

Tanım

NaOH ve KOH, NaCN ve KCN üretiminin önemli hammaddeleridir. Bu malzemelerin genel kalitesi esas olarak bunların ayrı ayrı üretim proseslerinden etkilenmektedir. Bu proseslere dayalı olarak, ağır metal tuzları bu kostiklerin farklı yoğunluk aralıklarındaki bileşenleri olabilmektedir.

Siyanürlerin en önemli kullanım alanlarından biri elektrokaplama. Bu uygulamalarda farklı türdeki metal iyonları metal yüzeylere çökeltilir. Elektrokaplama prosesi ve nihai ürünlerin kalitesi, çalışma çözeltisinde ağır metal tuzundan yoğun olarak etkilenir. Dolayısıyla, yüksek kaliteye sahip nihai ürünleri elde etmek için, kullanılan kimyasallardaki istenmeyen metal iyonları içeriğinin mümkün olduğunca düşük seviyede olması gerekir. Bu tür elektrokaplama prosesleri için siyanürler, çok düşük bir ağır metal içeriğine sahip NaOH ve KOH kullanılarak çok düşük bir ağır metal tuzu içeriği ile üretilirler.

Siyanür üretimi sırasında, NaOH ve KOH hammaddesindeki ağır metaller de proseste kalıntıların oluşmasına yol açabilmektedir. Bu etki ise, iş sağlığı standartlarının karşılanması bakımından ek önlemler alınmasını zorunlu kılabilmekte ve başka tehlikeli atıkların açığa çıkmasına neden olabilmektedir.

Elde edilen çevresel yararlar

- ağır metal iyonlarını içeren atık miktarının azaltılması
- personelin başta cıva, kurşun ve nikel olmak üzere ağır metal maruziyetinin azaltılması
- proseslerin süreçlerin teknik optimizasyonu optimum çevre performansını da beraberinde getirir.

Çapraz-medya etkileri

- yok.

Operasyonel veriler

- <5 ppm, Hg <0,1 ppm toplam ağır metal düzeyi.

Uygulanabilirlik

- siyanürlerin elektrokaplama veya ağır metallere karşı duyarlı olan proseslerde kullanılması durumunda genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

- elektrokaplama tesislerinde atık azaltımı.
- nihai ürün kalitesinin geliştirilmesi
- prosesteki ağır metal kalıntılarının izlenmesi ve takibi için daha az çaba sarf edilmesi
- nihai ürünlerin raf ömrünün daha uzun olması potansiyeli.

Uygulamanın itici gücü

- proses optimizasyonu ve nihai ürün kalitesi.

Örnek fabrikalar

- CyPlus, Almanya.

6.5.4.11 Personelin üst düzey ve sürekli eğitimi

Tanım

Siyanür üretim prosesinin karmaşıklığı, çağdaş teknolojilerin kullanımı, oldukça zehirli maddelerin üretiliyor olması ve acil durumların meydana gelebiliyor olması tesis operatörleri başta olmak üzere tesis personelinin ciddi şekilde strese sokabilmektedir. Kazaların minimumda tutulması, önlenmesi ve acil durumlarda hata riskinin azaltılması için özel eğitim ve öğretim programları uygulanmaktadır. Kimya mühendisliği ve operasyonları bakımından verilecek olan iyi temel eğitimin yanı sıra, tesis personeli işleri hakkında sürekli eğitim almaktadır. Sahip oldukları beceriler yazılı veya pratik sınavlar ile düzenli olarak değerlendirilebilir ve performans kaydı tutulabilir. Ayrıca, tüm operatörlere düzenli olarak acil durumlara müdahale, iş sağlığı ve güvenliği ve ürün ve nakliye emniyeti yönetmelikleri hakkında düzenli olarak eğitim verilir.

Elde edilen çevresel yararlar

- emisyonların hava, su ve toprağa yayılmalarına yol açabilecek olan olay ve kaza risklerinin azaltılması.

Çapraz-medya etkileri

- yok.

Uygulanabilirlik

- genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

Personele daha iyi ve sürekli eğitim verilmesi, sorunlarla (kazalar ve acil durumlar da dahil olmak üzere) karşı karşıya kalındığında daha iyi karar alınmasını ve nihayetinde üretim maliyetlerinin azalmasını sağlar.

Uygulamanın itici gücü

- güvenlik standartlarının artırılması.

Örnek fabrikalar

- CyPlus, Almanya.

6.5.5 Mevcut En İyi Teknikler

Bölüm 5'teki MET giriş açıklamasını göz önünde tutarak ve SIC sektörüne yönelik genel MET'in Bölüm 5'te de tanımlanıyor olduğu hususunu akıldan çıkarmayarak, bu bölümde siyanürlerin üretimi için genel olarak uygulanan spesifik MET çıkarımları sunulmaktadır. Dolayısıyla, siyanürlerin üretimine yönelik BAT, Bölüm 5'te sunulan genel öğelerin ve bu kısımda belirtilen spesifik öğelerin kombinasyonudur.

Hammadde seçimi

MET'in amacı:

- 6.5.1 düşük ağır metal içeriğine sahip NaOH/KOH hammaddeleri kullanılarak üretim prosesinde açığa çıkan atık miktarını azalmaktır (bkz. Kısım 6.5.4.10).

Hava emisyonları

MET'in amacı:

- 6.5.2 'te verilen emisyon düzeylerini elde etmektir (bkz. Kısım 6.5.3.4).

Kirletici	Havaya yayılan emisyonlar ¹
	%100 NaCN veya KCN'de g/t
HCN	0,5 – 2
NH ₃	0,7 – 3
NO _x	100 – 500
VOC'ler	0 - 0,01
¹ Değerler, farklı siyanür üretim fabrikalarındaki emisyonların ölçümlerinden türetilmiştir. Aralıklar, kullanılan proses ve teknolojiye ve sahadan sahaya farklılaşan sahaya özgü koşullara (yani atık su arıtımı) bağlı olarak en iyi uygulamayı temsil eder. Örneğin, bir tesiste her üç ayda bir kez emisyon analizi yapıldığı bildirilmektedir.	

Tablo 6.45: Siyanürlerin üretiminde MET ile ilişkili olarak havaya yayılan emisyonlar

Katı siyanürlerin üretiminde, MET'in amacı:

- 6.5.3 %99,9 oranındaki giderme verimini elde etmek amacıyla VOC'leri içeren proses havasını yakarak ve siyanür kristallerini kurutmak için yakmadan elde edilen enerjiyi yeniden kullanarak kurutma adımı açığa çıkan VOC emisyonlarını en aza düşürmektir (bkz. Kısım 6.5.4.2).

MET'in amacı:

- 6.5.4 örnek olarak HCN'nin azaltımı için NaOH çözeltisi bir alkali yıkayıcıyı ve NH₃'ün azaltımı için H₂SO₄ çözeltisi bir asidik yıkayıcı kullanarak HCN ve NH₃ emisyonlarını en aza düşürmek ve Tablo 6.45'te verilen emisyon düzeylerini elde etmektir (bkz. Kısım 6.5.4.4).

MET'in amacı:

- 6.5.5 aşağıdaki tekniklerin bir kombinasyonunu kullanarak NO_x emisyonlarını en aza düşürmektir (bkz. Kısım 6.5.3.4):
- brülör konstrüksiyonunun optimizasyonu
 - proses gazlarındaki azot bileşiklerinin indirgenmesi
 - VOC yoğunlukları yüksek olan gaz akışlarının VOC kontaminasyonu

- çermeyen gaz akışlarından ayrıştırılması
d. debinin düşürülmesi.

Atık su yönetimi

MET'in amacı:

6.5.6 Tablo 6.46'da verilen deşarj düzeylerini elde etmektir (bkz. Kısım 6.5.3.5).

Kirlletici	AAT'ne giden Emisyonlar
	%100 NaCN veya KCN'de g/t
NH ₄ ⁽⁺⁾ -N	400 – 2000
KOI	800 – 4000
CN ⁻	0.4 – 6
TOC	300 – 1500

Tablo 6.46: Siyanürlerin üretiminde MET ile ilişkili olarak AAT'nin girişinde suya yapılan deşarj düzeyleri

MET'in amacı:

6.5.7 siyanürleri oksitleyen tekniklerden yararlanarak (ör. H₂O₂ gibi peroksitleri kullanarak) suya salınan siyanür emisyonlarını en aza düşürmektir (bkz. Kısım 6.5.4.1). Siyanürlü atık su akışında organik madde bulunmayan ve oksidasyon tepkimesinin ardından atık suda serbest hipokloritin kalmadığı durumlarda, hipoklorit kullanımı da BAT'dir.

MET'in amacı:

6.5.8 teknik olarak mümkün olması durumunda, hammaddeleri ikame etmek için siyanür içeren sulu artıkları yeniden şartlandırarak hammadde tüketimini en aza indirmektir (bkz. Kısım 6.5.4.1).

Toprak kirliliğinin önlenmesi

MET'in amacı:

6.5.9 siyanürlerin üretiminde toprağın korunmasını sağlamak ve tamamen kapalı sistemleri kullanmaktır (bkz. Kısım 6.5.2.11).

MET'in amacı:

6.5.10 siyanürlerin depolanması için kapsamlı emniyet ve yangın güvenliği sistemleri ile teçhiz edilmiş özel bir kapalı alanın kullanılmasını sağlamaktır (bkz. Kısım 6.5.2.10).

MET'in amacı:

6.5.11 zemin için çift korumanın ve üretim ve depolama alanlarında çukurların bulunmasını sağlamaktır (bkz. Kısım 6.5.4.7). Bu kapsamda aşağıdakilerin her ikisi de yer alır:

- binadaki en büyük ekipmanın hacmini kapsayacak şekilde boyutlandırılan muhafaza sisteminin temini
- muhafaza amacıyla siyanürlere karşı tamamen dayanıklı olan çelik, paslanmaz çelik veya özel plastik malzemelerin kullanımı.

Enerji

MET'in amacı:

6.5.12 müteakip kristalizasyon adımındaki nötralizasyon tepkimesinde açığa çıkan ısıyı suyun buharlaştırılması için geri dönüştürerek enerji tüketimini en aza

düşürmektir (bkz. Kısım 6.5.2.4).

Su tüketimi

MET'in amacı:

- 6.5.13 aşağıdaki önlemlerin kombinasyonu ile tatlı su kullanımını en aza düşürmektir:
- filtrasyon adımından gelen süzüntüyü kristalizatörde yeniden kullanmaktır (bkz. Kısım 6.5.2.5)
 - temizleme suyunu üretim prosesinde yeniden kullanmaktır (bkz. Kısım 6.5.4.3 ve Kısım 6.5.3.6)
 - yerinde temizleme sistemini kullanmaktır (Bkz. Kısım 6.5.4.3).

Mamul ürünlerin depolama ve ambalajlaması

MET'in amacı:

- 6.5.14 siyanürleri güçlü oksidanların (ör. nitratlar, kloratlar, nitrik asit, peroksitler), suyun veya su içeren ürünlerin depolandığı alanlardan ayrılmış bölümlerde depolayarak kaza riskini en aza düşürmektir (bkz. Kısım 6.5.2.11).

MET'in amacı:

- 6.5.15 katı siyanürlerin taşınması için iade edilebilir ambalajların kullanılması yoluyla katı artıkların miktarını en aza düşürmektir (bkz. Kısım 6.5.4.5).

Katıların siyanürlerin depolanması

MET'in amacı:

- 6.5.16 katı siyanürleri kapalı, çitle çevrili ve kilitli depolama binalarında muhafaza etmektir. Bu kapsamda aşağıdakilerin her ikisi de yer alır (bkz. Kısım 6.5.4.9):
- binalara yağmur ve yüzey suyu girişinin önlenmesi
 - yangın durumunda kullanılmak üzere, depolama binalarında yangın söndürme maddesi olarak alkali köpüklerin bulundurulması.

Tesis işletimi

MET'in amacı:

- 6.5.17 tesis işletiminde bilgisayarlı kontrol sisteminden yararlanmaktır (bkz. Kısım 6.5.4.6).

MET'in amacı:

- 6.5.18 uluslararası siyanürler Yönetim Kodu ilkelerini uygulamaktır (Bkz. Kısım 6.5.4.8). Bu kapsamda aşağıdakilerin her ikisi de yer alır:
- siyanürlerin üretiminde güvenlik, çevre ve kalite yönleri bakımlarından oldukça yüksek standartların uygulanması
 - denetim, sertifikalandırma ve tesis personelinin eğitimi gibi faaliyetlerin yürütülmesi.

Personel eğitimi

MET'in amacı:

- 6.5.19 personele üst düzey ve sürekli eğitimi vermektir (bkz. Kısım 6.5.4.11). Bu kapsamda aşağıdakilerin tamamı yer alır:
- kimya mühendisliği ve operasyonları bakımından personele iyi temel eğitimin verilmesi
 - tesis personeline işleri hakkında sürekli eğitim verilmesi
 - personelin performansının sürekli olarak değerlendirilmesi ve kaydedilmesi

- d. personele düzenli olarak acil durumlara müdahale, iş sağlığı ve güvenliği ve ürün ve nakliye emniyeti yönetmelikleri hakkında düzenli olarak eğitim verilmesi.

6.5.6 Yeni ortaya çıkan teknikler

Hammadde olarak alkali çözeltisi ile HCN gazının kullanılması yoluyla katı siyanürün akışkan yataklı reaktörde doğrudan oluşmasını sağlayan patentli siyanür üretim prosesleri vardır.

Patentin alınmış olan ve siyanür kristallerinin akışkan yataklı reaktörde (Degussa patenti) kurutulduğu başka prosesler de vardır.

Bununla birlikte, bu prosesler halihazırda endüstriyel olarak uygulanmamaktadır ve bu nedenle MET bağlamında henüz değerlendirmeye alınamamaktadır. Yalnızca yeni ortaya çıkan teknikler olarak değerlendirilmektedirler.

MET olarak, müşterinin gereksinim duyduğu kalite ve güvenlik standartlarını karşılayan ve nakledilebilir olan katı malzemenin doğrudan elde edilmesini sağlayan prosesler idealdir. Bu durum, katı siyanür granüllerinin oluşturulduğu patentli proseslerin için geçerlidir - ancak bu proses henüz büyük ölçekli operasyonlarda kullanılamamaktadır ve ileriye dönük bir teknoloji olarak düşünülmesi gerekmektedir.

Atık sudaki siyanürlerin elektrokimyasal olarak giderilmesi konusundaki gelişmeler Kısım 7.4.'te ele alınmaktadır.

7 YENİ ORTAYA ÇIKAN TEKNİKLER

7.1 Çürük gazların ve atık suyun kimyasal olarak değiştirilmiş inorganik iyon değiştiriciler ve aktif karbonlar ile dekontaminasyonu

[38, Dr. Boenke, 2005]

Genel Bilgiler

AB tarafından finanse edilen bu projede, kapsamlı bir araştırma yürütülecek ve endüstriyel atıkların ve içme suyunun ağır metal iyonlarından, radyonüklitlerden ve organik zehirli maddelerden arındırılması için adsorbanların üretimine yönelik yarı pilot bir tesis kurulacaktır. H_2S , CO ve NO 'dan kaynaklanan çürük gazların dekontaminasyonuna yönelik olarak yeni katalizörler incelenecektir. Proje, yeni adsorbanların (inorganik iyonitler) ve katalizörlerin (esasen sentetik ve meyve kabuğu ve taş karbonların yanı sıra farklı bileşime sahip oksitlere dayalı olan) geliştirilmesi ve uygulanması alanındaki en son uygulamaları bir araya getirecektir. Sentez yöntemleri zaten geliştirilmiş durumdadır ve yüksek mekanik mukavemete sahip küresel granül biçimindeki çözünmeyen titanyum ve zirkonyum hidroksitler ve fosfatlar ile düzenli yüzey kimyasına dayalı olarak inorganik iyonitlerin üretimine yönelik bir teknoloji üzerinde çalışılmıştır. Bu malzemelerin, birçok ülkede endüstriyel olarak üretilen çoğu iyon değiştirme reçinesinden çok daha iyi özelliklere sahip olduğu ortaya konmuştur. Bu nedenle bu projede, tipik kanalizasyon sularının Cd^{2+} , Cr^{3+} , As^{3+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} ve Hg^{2+} iyonlarından arındırılmasına yönelik optimum koşulların belirlenmesi amaçlanmaktadır. Bu iyonitlerin uygulanmasının, aktif ve oksitlenmiş karbonlarla birlikte, içme suyunu çok sayıda organik kirleticiden, radyonüklitlerden (Çernobil kazasından sonra çevreyi kirletmiş olan), ağır metal iyonlarından ve özellikle de Birleşik Krallık ve Almanya gibi bazı ülkelerde içme suyunda bulunan mikromiktardaki kurşundan arındırmak amacıyla evsel kullanıma yönelik olan kartuşların hazırlanmasında oldukça fayda sağladığı belirlenmiştir. Proje şu araştırma faaliyetlerine ayrılabilir: adsorban materyallerin hazırlanması; malzemelerin örnek olarak yüzey özellikleri, morfoloji ve mekanik özellikler şeklinde karakterizasyonu; iyon değişimleri; katalitik davranış; optimizasyon.

Başarılar

İki hedefin beklenen başarı düzeyi oldukça farklıdır. Aktif karbonasöz malzemelerle ilgili olarak (adsorpsiyon ve kataliz de dahil olmak üzere), farklı katılımcılar tarafından yürütülen ön çalışmalar ve yarı pilot üretim tesisinin mevcut olması sayesinde, ortaya çıkarılacak olan malzemelerin endüstriyellemeye öncesinde elde edilmeleri sağlanacaktır. Gaz halindeki kirleticilerin ortadan kaldırılması bakımından iyon adsorpsiyonlarının başarı olasılığı katalizden daha fazladır. İnorganik iyonitlerin adsorban olarak kullanımı daha fazla muhtemeldir. Karbonasöz malzemelerin potansiyeline kıyasla, yeni malzemelerin potansiyelinin doğrulanması ve verimliliklerinin daha yüksek olması beklenebilir.

Referans literatür

<http://www.cordis.lu/fp5/projects.htm>

<http://www.cordis.lu/fp6/projects.htm#search>

<http://www.cordis.lu/en/home.html>

7.2 Endüstriyel atığın ve özellikle petrokimya kalıntılarının düşük emisyonlu enerji üretiminde kullanımı

[38, Dr. Boenke, 2005]

Genel Bilgiler

Konsept, iki adımlı olarak kuru baca gazı arıtma sistemi ve mevcut bir boyler ile kombine edilen gizli bir yanma sistemine dayalıdır. Yakma sistemi; yüksek girdaplı, substökiometrik yanma odasından oluşur ve bunu 0,3 skalma süresi ile 1200 °C sıcaklı sağlanarak ikincil havanın eklendiği bir yanma sonrası odası izler. Belirlenmiş olan geometri, akış modeli ile birlikte, düşük NO_x, CO ve diyoksin düşük düzeyleri sayesinde ile tam yanma gerçekleşmesini sağlar. Baca gazı, sıcaklığın 1100 - 1150 °C seviyesine düşürülmesi için devridaim yaptırılan baca gazı ile birlikte ufalanmış kireçtaşı enjeksiyonu ile kükürten arındırılır. Isı geri kazanımdan sonra, HCl'nin giderilmesi için kireç tozu ve buhar eklenir. Son olarak, baca gazı torba filtreler kullanılarak temizlenir.

Başarılar

Bu tekniği kullanan tesis Eylül 1988'de tam olarak devreye alınmıştır. Brülör kapasitesi 120 – 450 kg yağ/saat arasında değişiyorken, tüm testlerde verilen yanma havası 125 m³/s idi. Fırının çalışma sıcaklığı 1150 – 1250 °C aralığındaydı ve bu sıcaklık baca gazlarının geri dönüştürülmesi ile kontrol altında tutulmuştur. Baca gazları saflaştırma sistemi önemli ölçüde modifiye edilmiştir ve HCl'nin giderilmesi amacıyla klor giderme reaktöründe kireçtaşı ve buhar enjeksiyonu kombinasyonunun verimli olduğu ve katı madde ile CaCl₂ birikiminin yol açtığı tüm operasyonel sorunlarını çözdüğü kanıtlanıyorken, sıcak gaz kükürtsüzleştirme gerek olmadığı sonucuna ulaşılmıştır. Torba filtre ile ilgili olarak hiçbir sorunla karşılaşılmamıştır.

Toz, CO, SO₂, HCl ve toplam karbon ile ilgili emisyon ölçümleri sürekli olarak yapılyorken, inorganik halojen bileşikleri (HF, fosjen), BTEX aromatikleri, klorlu hidrokarbonlar, PCB ve PCDD ile ilgili emisyon ölçümleri periyodik olarak yapılmaktadır. Ayrıca tesisten önemli miktarda fosjen BTEX aromatikleri, klorlu hidrokarbonlar ve poliklorlu bifenillerin salınmadığı ve bunların her zaman TA Luft ile belirlenen sınırların çok altında olduğu da not edilmiştir. Bununla birlikte, fırınlardan kaynaklanan dioksin emisyonları TA Luft ile belirtilen sınırlara her zaman yakındı ve sınırlar nadiren aşıyor olsa da, yüklenici bu alandaki iyileştirme çalışmalarını sürdürmeyi planlamaktadır. Ancak, emisyon açısından bakıldığında, girdaplı fırın bölmesi sisteminin atık yağları başarılı bir şekilde yaktığının kanıtlandığı söylenebilir. Aralık 1989'da sona eren demonstrasyon döneminde, demo tesisi planlanan atık yağ yakma kapasitesini neredeyse %80 oranında ve hedeflenen enerji tasarrufunu ise yaklaşık %50 oranında gerçekleştirmiştir. Kapasitedeki düşüş, baca gazı saflaştırma sistemindeki teknik optimizasyondan kaynaklanıyorken, enerji tasarrufundaki azalma konveksiyon kazanı yerine mevcut eski tip radyasyon kazanı kullanılması nedeniyle ortaya çıkmıştır.

Referans literatür

<http://www.cordis.lu/fp5/projects.htm>
<http://www.cordis.lu/fp6/projects.htm#search>
<http://www.cordis.lu/en/home.html>

7.3 Tabaklama sanayiinde uçucu krom bileşiklerinin azaltımı için hava filtrasyonu

[38, Dr. Boenke, 2005]

Amaçlar

AB tarafından finanse edilen bu projenin amacı, esas olarak küçük ve orta büyüklükteki işletmelere hitap edecek şekilde küçük ölçekli tesislerin kullanımı sunulması amacıyla, tabaklama sanayiinde açığa çıkan atık gazlardaki hava kirleticilerinin (başta krom olmak üzere) azaltımına yönelik için yenilikçi teknolojilerin belirlenmesidir. Ortaya çıkarılacak olan uygun bir seçenek, makul verim düzeyini düşük yatırım ve bakım maliyetleriyle bir araya getirecektir. Krom bileşiklerine yönelik yenilikçi bir filtreleme sisteminin prototipi son kullanıcı ortaklarının doğrudan katılımıyla geliştirilecek, test edilecek ve sertifikalandırılacaktır. Bu sistem, fiili ve sürdürülebilir uygulanabilirliğini (daha küçük tabaklama şirketleri bakımından da) sağlamaya elverişli olan hassas teknik ve aynı zamanda ekonomik gerekliliklere uygun olacaktır.

Referans literatür

<http://www.cordis.lu/fp5/projects.htm>
<http://www.cordis.lu/fp6/projects.htm#search>
<http://www.cordis.lu/en/home.html>

7.4 Atık sudaki siyanürlerin elektrokimyasal olarak giderilmesi için gelişmiş seramik elektrotların geliştirilmesi ve kullanımı

[38, Dr. Boenke, 2005]

Genel Bilgiler

Siyanür bileşiklerini içeren banyolar en fazla galvanik sektörlerde kullanılmaktadır. Siyanürlerin bu kayda değer endüstriyel varlığı, yüksek toksisiteleri nedeniyle yoğun olarak sorgulanmaktadır. Siyanürle kontamine olmuş atık suyun yeni arıtma yöntemleri arasında, inorganik kirleticiler ile ilgili olarak yüksek oksijenli seramik aşırı gerilim elektrotları ile gerçekleştirilen elektrokatalitik oksidasyon not edilmelidir. Klor-alkali setöründe kullanılan ve Boyutsal Olarak Kararlı Anotlar (Dimensionally Stable Anodes) (DSA) olarak adlandırılan teknik buna örnek verilebilir. Avrupa Birliği tarafından finanse edilen bir projede, yüksek alan/hacim ilişkilerinin bir sonucu olarak daha güçlü elektrokatalitik etkinliğe sahip gözenekli seramik elektrotların geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Başlangıç noktası DSA teknolojisi olacak iken, SnO ve perovskit benzeri yapılar gibi seramik tozlarının işlenmesinde farklı prosedürler uygulanacaktır.

Atık sudaki siyanürlerin elektrokimyasal olarak giderilmesi enerji yoğun bir teknik olduğu için, Kısım6.5'te açıklanan siyanür üretimi kapsamında ekonomik olarak uygulanabilir olup olmadığı konusunda soru işaretleri vardır. Bununla birlikte, bu teknikten yararlanılması, kimyasal arıtma işlemlerinin (yani kimyasal oksidasyonun) yapılabilir veya mümkün olmadığı durumlarda (örneğin, bir atık su arıtma tesisinin bu işe ayrılmasının ekonomik olarak uygun olmadığı düşük hacimli, son kullanım uygulamalarında) uygun olabilir.

Referans literatür

<http://www.cordis.lu/fp5/projects.htm>

<http://www.cordis.lu/fp6/projects.htm#search>

<http://www.cordis.lu/en/home.html>

8 SONUÇ TESPİTLERİ

EKÖK Yönergesinde ‘İnorganik İhtisas Kimyasalları’ terimi tanımlanmamaktadır ve sektörde de bu terime ilişkin ortak bir tanım bulunmamaktadır. Bu durum ise, bu belgenin kapsamının tanımlanmasında zorluk yaratmıştır ve başta LVIC-S MET-REF [24, Avrupa EKÖK Bürosu, 2004] olmak üzere diğer kimyasal MET-REF’lerle olması muhtemel etkileşimin dikkatli bir biçimde yönetilmesini gerekli kılmaktadır.

Bu çalışma sırasında SIC sektöründe kullanılacak olduğu bildirilen boru sonu azaltımı tekniklerinin, kimya sektöründe yaygın olarak kullanılan ve CWW MET-REF’te [21, Avrupa EKÖKEKÖK Bürosu, 2003] daha ayrıntılı olarak açıklanan teknikler olduğunun not edilmesi önemlidir .

Bu çalışmanın başında hidrosiyanik asidin (SIC maddeleri için önemli bir hammadde olan HCN – ör. siyanürler, bkz. Kısım 6.5) ve hidrazinin SIC kapsamında ele alınıp alınmaması gibi bazı sorular vardı. Bu iki madde SIC maddesi olmadığı düşünülmekteydi. Bununla birlikte, bunların her ikisi de inorganik kimyasallardır ve üretimleri önemli çevresel sorunlara yol açmaktadır ve bu nedenle bir MET-REF belgesinin kapsanmasına alınmaları gerekmektedir. Hidrosiyanik asidin büyük miktarda üretilen bir kimyasal olması nedeniyle, bu maddenin üretimi LVIC-AAF MET-REF ’in revizyonunda ele alınabilir. Hidrazin ile ilgili olarak ise, Avrupa’da yoğun rekabet ortamında farklı üretim yollarından yararlanan sadece iki adet üretici vardır ve bu durum MET ile ilgili önemli bilgi alışverişinin önünde bir engel teşkil edebilir.

8.1 Çalışmanın zamanlaması

SIC üretimine yönelik olarak Mevcut En İyi Teknikler (BAT) hakkındaki bilgi alışverişi Ekim 2003 ve Kasım 2005 arasındaki yaklaşık iki yıllık sürede gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın kapsamında, iki genel TÇG toplantısı yapılmıştır ve bu belgenin iki eksiksiz taslağı tüm TÇG’nin görüşünün alınması amacıyla yayınlanmıştır. Bu belgeye ilişkin çalışmanın kilometre taşları Tablo 8.1’de gösterilmektedir.

Başlangıç toplantısı (1inci genel TÇG toplantısı)	27 - 28 Ekim 2003
Görüş alınması için ilk taslağın yayınlanması	Eylül 2004
Görüş alınması için ikinci taslağın yayınlanması	Mayıs 2005
BAT’ın sonuçlandırılması için son toplantı (2nci genel TÇG toplantısı)	21 – 24 Kasım 2005

Tablo 8.1: İnorganik İhtisas Kimyasallarına ait MET-REF ile ilgili çalışanın önemli noktaları

Son toplantının ardından, bu belgenin nihai taslağı hazırlanmadan önce TÇG’nin Yönetici özeti, Sonuç tespitleri ve revize edilmiş MET bölümü ve kısımları ile ilgili olarak kısa bir görüş alışverişi yapılmıştır.

8.2 Bilgi kaynakları ve bu belgenin geliştirilmesi

Başlangıç toplantısında altı adet SIC maddesi grubuna (yani inorganik ihtisas pigmentleri, fosfor bileşikleri, silikonlar, inorganik patlayıcılar, siyanürler ve inorganik nikel tuzları) odaklanma kararı alınmış olduğundan, sunulan bilgiler sadece bu gruplar hakkında idi ve böylece daha fazla sayıdaki kimyasal maddeyi kapsadığı konusunda kuşku olmayan SIC sektörünün geneline ait hususların sadece bir bölümü kapsam dahiline alınmıştır.

TÇG (bir Çevre STK'nın yanı sıra, Üye Devletlerden, Sektörden ve Avrupa Komisyonu'ndan gelen 67 uzmandan oluşan) bu belgenin detaylandırılmasına yararlanılan temel bilgi kaynağı idi.

TÇG, SIC'deki çalışmalara esasen aşağıdakiler aracılığıyla girdi sağlamıştır:

- bu belgenin geliştirilmesi için hedeflenmiş bilgileri sağlamak amacıyla hazırlanan raporlar/belgeler (yani ele alınan SIC maddesi gruplarının her birisini temsil eden)
- yayınlanan iki taslağa yapılan yorumlar (ilk taslak için 600, ikincisi için ise 400 civarında yorum alınmıştır)
- Avrupa EKÖK Bürosu tarafından oluşturulan ek bilgi taleplerine verilen cevaplar
- Avrupa EKÖK Bürosu tarafından gönderilen epostalara ve yapılan telefon aramalarına verilen cevaplar
- saha ziyaretleri.

Almanya tarafından sunulan raporlar [2, Dr. Köppke, 2003, 5, Dr. Köppke, 2003, 11, Dr. Köppke, 2004, 17, Rudolph ve Köppke, 2003], Cefic [10, ANFFECC/CERAMICOLOR/EPSON/VdMi, 1998, 16, CEFIC Cyanide Sector and Working Group, 2004], ve UEE [15, Castresana, 2004] bu belgenin birinci taslağının ana yapı taşları olarak görülebilirler.

İlk taslağın yayınlanması sırasında, TÇG'nin dikkati SIC sektöründeki tüketim ve emisyon düzeyleri ile MET'in belirlenmesinde dikkate alınması gereken teknikler hakkında bilgi eksikliğine çekilmiş olmasına rağmen (Bu belgenin Bölüm 4 ve Kısım 6.X.4'ü), ilk taslak hakkındaki görüş alışverişi kapsamında yalnızca sınırlı miktarda ek bilgi gönderilmiştir. Bununla birlikte, ikinci taslakta Bölüm 4 (MET'in belirlenmesinde dikkate alınması gereken genel tekniklere ilişkin olan) esas olarak bu belgenin özel/örneklendirici bölümünden (Bölüm 6) ve CWW MET-REF'ten türetilen tekniklerle ikmal edilmiştir.

Bu belgenin ikinci taslağında, çözünebilir inorganik nikel tuzları (ilk taslakta Kısım 6.6'da yer alan) kısmı çıkarılmıştır. Bu karar, bu kısım ile ilgili çalışmaların diğer kısımlarla aynı hızda ilerlememesi ve bu kısmın aynı düzeyde tamamlanması sonucunda 2005 yılı bitmeden önceki son genel TÇG toplantısını yapma hedefini tehlikeye girebileceği nedeniyle alınmıştır (son TÇG toplantısı 21-24 Kasım 2005 tarihleri arasında gerçekleştirilmiştir). Çözünebilir inorganik nikel tuzlarının üretimi ile ilgili olarak yapılan bilgi alışverişi, MET çıkarımlarına ulaşılmasını zorlaştırmış ve hatta imkansız kılmıştır. Buna rağmen ve gelecekte kullanılmak üzere temin edilen çok kıymetli bilgileri saklamak amacıyla (ör. bu belgenin revizyonu için), bu maddelerin üretimine ilişkin olarak paylaşılan bilgilerin sonuçlarının derlendiği ayrı bir belge hazırlanmıştır [49, Avrupa EKÖK Bürosu, 2005]. Ayrıca, özellikle Bölüm 6'ya dahil edilmemiş olan ihtisas kimyasallarını üreten tesislere izin verilmesi sürecinde kullanılabilmesi amacıyla bu belgenin genel /ortak parçaların geliştirilmiş olduğu hususu not edilmelidir.

SIC ile ilgili çalışmalara ilişkin bilgilerden bazıları SIC tesislerine yapılan ziyaretlerden elde edilmiştir. Bu belge ile ilgili olarak Avrupa EKÖK Bürosu tarafından toplamda dokuz adet SIC tesis ziyaret edilmiştir. Bu ziyaretler İtalya (pigmentler için), Fransa (silikonlar için), İspanya (patlayıcılar için), Almanya (fosfor bileşikler ve siyanürler için) ve Finlandiya'ya (inorganik nikel tuzları için) yapılmıştır. Bu ziyaretleri bir WTG üyesi organize etmiş ve ziyaretlere genellikle o üye tarafından eşlik edilmiştir.

Ayrıca, Avrupa EKÖK Bürosu, özellikle de tüketim ve emisyon düzeyleri ve SIC tesislerinin çevresel etkileri en aza indirmek için kullanılan teknikler hakkında sahaya özgü (veya tesise özgü) verileri toplamak amacıyla bir soru formu geliştirmiştir.

Bununla birlikte, bu soru formlarının çok azı doldurulmuş ve Avrupa EKÖK Bürosu'na geri gönderilmiştir. Sektörde, yeterince cevap verilmemesi durumunun talep edilen bazı verilerin gizliliği konusundaki endişelerden kaynaklandığı dile getirilmiştir. Soru formu bu belgenin Ekinde sunulmaktadır (Bkz. Kısım 9. 1).

8.3 Ulaşılan uzlaşmanın derecesi

Kasım 2005 tarihinde yapılan son genel TÇG toplantısında, çalışmanın ve özellikle SIC sektörü ile ilgili olarak MET'in sonuçları üzerinde fikir birliğine varılmıştır. Bu son toplantıda uzlaşma sağlanmış ve herhangi bir görüş ayrılığı kayda geçirilmemiştir. Bu duruma, sektör tarafından sunulan fiili performans verilerinin çok az olması perspektifinden bakılmalıdır. İleri sürülen temel nedenler, belirli SIC sektörlerindeki (özellikle silikon ve fosfor bileşiklerinin üretildiği) rekabetin yüksek olması ve şirket sayısının az olması idi.

Atık sudaki ağır metallerin azaltılmasına ilişkin olarak genel MET çıkarımı elde edilmemiştir. Bununla birlikte, bu belgede ele alınan beş adet örnek SIC maddesi grubunun üç adedine özgü olan atık sudaki ağır metallerin azaltılmasına ilişkin MET çıkarımları yapılmıştır: inorganik ihtisas pigmentleri (bkz. Kısım 6.1.5, MET 6.1.11 ve MET 6.1.12), silikonlar (bkz. Kısım 6.2.5, MET 6.3.14) ve inorganik patlayıcılar (bkz. Kısım 6.4.5, MET 6.4.7) için. Bu belgede örneklendirme amacıyla yer verilen grupların kapsamında yer almayan maddelerin üretimindeki ağır metallerin azaltılmasına ilişkin bilgi edinilmesi amacıyla CWW MET-REF'e [21, Avrupa EKÖK Bürosu, 2003] başvurulması TÇG tarafından önerilmektedir.

8.4 İleride yapılacak çalışma için öneriler

SIC sektöründe kullanılan ve çevresel olarak fayda sağlayan pek çok teknik diğer MET-REF belgelerinde (özellikle CWW MET-REF'te) zaten açıklanmış olduğu için, bunlar bu belgenin 4üncü Bölümünde kısaca tanımlanmışlardır. Bununla birlikte, bu tekniklerin SIC sanayii sektöründe uygulanmasına ilişkin belirli hususlar, özellikle de Operasyonel veriler, Uygulanabilirlik ve Örnek tesisler başlıkları altında her zaman belirtilmemektedir. Bu bilgi eksiliği gelecekteki çalışmalar kapsamında giderilebilir.

Genellikle tüketim ve emisyon düzeyleri ve daha özel olarak ise enerji ve su tüketimi hakkındaki fiili performans verilerinde eksiklik söz konusudur. SIC patlayıcıları alanı ile ilgili olarak sunulan veriler esasen İspanya'daki bir tesisten elde edilmiştir (çalışma sırasında birkaç AB ülkesinde inorganik patlayıcı üretimi yapıldığı da belirlenmiş olmakla birlikte - her Üye Devlette savunma amaçlı inorganik patlayıcı üreten tesislerin bulunduğu düşünülmektedir). Patlayıcılara ilişkin veri eksikliği, TÇG'nin SIC patlayıcılarının üretimindeki atık suyun arıtılması bakımından MET ile ilişkilendirilen tüketim ve emisyon düzeylerini belirlemesine engel oluşturmıştır. Silikonlar, fosfor bileşikleri ve siyanürler alanı ile ilgili olarak sunulan veriler bir araya getirilmiş olup, bunun sonucunda MET'in ve MET ilişkili tüketim ve emisyon düzeylerinin belirlenmesi zorluk yaşanmıştır. Sektör kaynakları, bazı SIC şirketlerinin, bu verilerin bu belgede gizliliğin garanti edildiği bir şekilde sunulamayacağı veya rakiplerinin üretim maliyetlerini tahmin etmelerine olanak tanıyacak şekilde sunulabileceği (Sektör kaynakları bu durumun rekabet hukukuna aykırı olduğunu açıklamıştır) endişesiyle tesise özgü (yani ayrıştırılmış) performans verilerini sağlamakta isteksiz olduğunu bildirmiştir. İleride yapılacak olan çalışmalarda, bu belgenin kapsamında yer alan ve örneklendirme amacını taşıyan grupların ve tüm yeni örneklendirici grupların ilave fiili (ayrıştırılmış) performans verilerinin elde edilmesi amaçlanabilir. Bu husus, özellikle silikon üretiminde kullanılan atık suyun arıtılması için MET ile ilişkili tüketim ve emisyon düzeylerinin elde edilmesine ve inorganik pigmentlerin üretiminde kullanılan ağır metallerin azaltımı hakkındaki MET çıkarımında ele alınan kirleticilerin sayısının artırılmasına yardımcı olacaktır (MET 6.1.12). Bilgilerin gizliliğini muhafaza etmek ve rekabet kanunlarına uymak amacıyla, hassas olduğu düşünülen ayrıştırılmış veriler,

Avrupa EKÖK Bürosu tarafından gerekli analizi yapıldıktan sonra bu belgede topluca sunulabilirler.

SIC sektöründe enerji tasarrufu sağlamak veya ısıyı/enerjiyi geri kazanmak için kullanılabilecek olan veya kullanılan teknikler hakkında bilgi eksikliği vardır. Bu bilgiler, kendileri ile ilişkili performans verileriyle birlikte toplanabilirler. Bu durum özellikle pigmentler, fosfor bileşikler ve silikonlar gibi enerji yoğun SIC üretim süreçleri bakımından önemlidir.

Bu ülkelerde SIC tesislerinin (ör. inorganik patlayıcılar, siyanürler) mevcut oldukları belirlenmiş olmasına rağmen, on yeni Üye Devletten bilgi alınamamıştır. Bu bilgi eksikliği gelecekteki çalışmalar kapsamında giderilebilir.

Bu belge, izleme konusu ile ilgili çok az bilgi içermektedir. Ayrıca, tüketim ve emisyon düzeylerine ilişkin verilerin sunulduğu durumlarda, verilerle ilgili bulunan izleme rejimi her defasında sağlanmamıştır. Bu durum ise, ilişkili emisyon düzeylerinin kullanıldığı bazı MET çıkarımlarında bir miktar kesinlik sorunu doğurmuştur (örneğin, toplam tozun azaltımına ilişkin genel MET çıkarımı, inorganik pigmentlerin üretimindeki toplam toz azaltımına ilişkin MET çıkarımı). Gelecekte yapılacak olan çalışmalarda bu konuya daha yakından ele alınabilir (ör. sektörün karakteristik emisyonları, özel izleme sorunları, sektöre özgü ve maddeye özgü izleme teknikleri, izleme hakkındaki bilgi zincirinin tamamını kapsayan kalite güvencesi).

Yukarıdaki Kısım 8.2'de ve ayrıca bu belgenin diğer bölümlerinde belirtildiği gibi, çözünebilir inorganik nikel tuzlarına ilişkin bilgi alışverişi, MET çıkarımlarının elde edilmelerine imkan tanıyacak bir oranda yerine getirilememiştir ve dolayısıyla inorganik nikel tuzlarına ilişkin bölümün bu belgeden çıkarılmasına karar verilmiştir. Aynı bir belgede derlenmiş olan bilgiler temel alınarak (bkz. Kısım 8.2) ileride yapılacak olan çalışmalarda, eksik bilgiler (özellikle de tüketim ve emisyonlarla ilgili gerçek performans verileri ve MET bakımından dikkate alınması gereken aday teknikler hakkındaki) bu SIC grubuna ait MET çıkarımlarının yapılmasına olanak tanıyacak şekilde tanımlanabilir. Ayrıca, çözünebilir inorganik nikel tuzları, SIC kapsamında değerlendirmeye alınabilecek olan tek inorganik tuzlar değildir. Bu nedenle ileride yapılacak olan çalışmaların kapsamında, bilgi alışverişi diğer inorganik tuzları (ör., bazı durumlarda nikel tuzlarıyla aynı tesislerde üretilen inorganik bakır tuzları) da kapsayacak şekilde genişletilebilir.

Bu belgenin kapsamında, inorganik ihtisas pigmentlerinin kimyasal prosesler ile üretilmesi yer almaktadır ve bu üretim şekli Kısım 6.1'de ele alınmıştır. İnorganik ihtisas pigmentlerinin (ör. demir oksitler) üretimi ile ilgili olarak, kimyasal olmayan üretim proseslerinden yararlanılan başka üretim yöntemleri de vardır. İleride yapılacak olan çalışmalarda kimyasal üretim yöntemleri ile kimyasal olmayan üretim yöntemleri arasında bir karşılaştırma yapılabilir.

8.5 İlerideki ArGe projeleri için tavsiye edilen konular

Bu çalışmanın kapsamında, tozun SIC üretimi ile ilişkili önemli bir çevre sorunu olduğu belirlenmiştir. TÇG, toz azaltım sistemlerinin seçilmesinde dikkate alınması gereken bazı önemli faktörleri tespit etmiştir. Bu faktörler hem tozun özellikleriyle (ör. boyutu, ağırlığı, sertliği – bkz. Kısım 4.4.2.1) hem de taşıyıcı gazın hususiyetleriyle (ör. debisi, sıcaklığı, nemi) ilgilidir. Bununla birlikte, bu belgede sunulan bilgiler bu faktörleri tozun azaltılması için sunulan azaltım teknikleri ile ilişkilendirmez (toz azaltma teknikleri Kısım 4.4.2.1'de açıklanmaktadır). Buna bağlı olarak, sunulan tekniklerin her birisi bakımından için bu faktörlerin ilgili olma durumlarının araştırılması fayda sağlayacaktır. Bu durum, sadece bu belgenin ileride yapılması

muhtemel revizyonu için değil, aynı zamanda diğer MET-REFMET-REF'lerin ve özellikle de CWW MET-REF'in revizyonu bakımından fayda sağlayacaktır.

İnorganik patlayıcıların üretiminde açığa çıkan kurşun ve atık su çökeltme yöntemiyle giderilmektedir. Soda külünün çöktürücü madde olarak kullanılması durumunda, atık suyun kurşun yoğunluğu çökeltme adımının ardından hala görece yüksektir (ör. İspanya'da bulunan bir tesiste 5 mg/l düzeyindedir). Araştırmalar kapsamında, patlayıcıların üretiminde çökeltme performansını sınırlayan belirli koşullar ve bunlarla başa çıkma yolları belirlenebilir.

Kendi RTD programları aracılığıyla EC, temiz teknolojilerin, yeni gelişen atık su arıtma ve geri dönüşümü teknolojilerinin ve yönetim stratejilerinin ele alındığı bir dizi projeyi başlatmakta ve desteklemektedir. Potansiyel olarak bu projeler, ilerideki MET-REF incelemelerine yararlı katkı sunabilirler. Dolayısıyla, okuyuculardan bu belgenin kapsamı ile ilgisi bulunan tüm araştırma sonuçlarını Avrupa EKÖK Bürosuna bildirmeleri rica edilmektedir (bu belgenin önsözünü de okuyunuz).

REFERANSLAR

- 1 Ullmann (2001). "Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, Electronic Release".
- 2 Dr. Köppke, K.-E. (2003). "Manufacture of Phosphorus Compounds", German Federal Environmental Agency, Berlin.
- 3 UNEP; ILO and WHO (1989). "Phosphorus trichloride and phosphorus oxychloride health and safety guide", World Health Organization (WHO), <http://www.inchem.org/documents/hsg/hsg/hsg035.htm>.
- 5 Dr. Köppke, K.-E. (2003). "Silicon and Silicon compounds", German Federal Environmental Agency, Berlin.
- 7 Dr. Held, W. (2003). "Silicones - Their Science, Production and Major Qualities", Centre Europeen des Silicones.
- 8 European EKÖK Bureau (2003). "Reference Document on Best Available Techniques on Emissions from Storage", European Commission.
- 9 Vito (2001). "Beste Beschikbare Tecnieken voor de Gieterijen", 90 382 0312 8.
- 10 ANFFECC/CERAMICOLOR/EPSOM/VdMi (1998). "Ceramic Decorating Materials".
- 11 Dr. Köppke, K.-E. (2004). "MET Notes for the Production of Silicones", CES - Centre Européen des Silicones.
- 15 Castresana, J. M. (2004). "SIC-EXPLOSIVES - CONTRIBUTION FROM UEE", Union Española de Explosivos, S.A.
- 16 CEFIC Cyanide Sector and Working Group (2004). "Proposal for MET-REF on Speciality Inorganic Chemicals (SIC) Cyanides", CEFIC.
- 17 Rudolph, P. D. and Köppke, D. (2003). "Investigations concerning Integrated Environmental Protection in Certain Industrial Productions (Manufacture of Speciality Chemicals) Industrial Inorganic Pigments", Federal Environmental Agency, Berlin.
- 18 European EKÖK Bureau (2004). "Draft Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Organic Fine Chemicals", European Commission.
- 21 European EKÖK Bureau (2003). "Reference Document on Best Available Techniques in Common Waste Water and Waste Gas Treatment / Management Systems in the Chemical Sector", European Commission.
- 24 European EKÖK Bureau (2004). "Draft Reference Document on Best Available Techniques for the Production of Large Volume Inorganic Chemicals (Solids and others)", European Commission.
- 29 Cefic (2004). "Facts and Figures", Cefic, http://www.cefic.org/factsandfigures/level02/profile_in dex.html.

- 30 European EKÖK Bureau (2003). "Reference Document on Best Available Techniques in the Large Volume Organic Chemical Industry", European Commission.
- 31 European EKÖK Bureau (2000). "Reference Document on the application of Best Available Techniques to Industrial Cooling Systems", European Commission.
- 32 European EKÖK Bureau (2004). "Draft Reference Document on Best Available Techniques for Large Combustion Plants", European Commission.
- 33 European Industrial Gases Association (1999). "Hazards of inert gases", IGC Doc 44/00/E.
- 34 European EKÖK Bureau (2004). "Draft Reference Document on the Best Available Techniques for Waste Incineration", European Commission.
- 35 European EKÖK Bureau (2004). "Draft Reference Document on Best Available Techniques for the Waste Treatments Industries", European Commission.
- 36 European EKÖK Bureau (2003). "Reference Document on the General Principles of Monitoring", European Commission.
- 37 European EKÖK Bureau (2003). "Draft Reference Document on Economics and Cross- Media Effects", European Commission.
- 38 Dr. Boenke, A. (2005). "List of Different Research Projects Relevant to Speciality Inorganic Chemicals (SIC) MET-REF ", European Commission.
- 39 Karschunke, K. (2004). "Additional Information from UBA-Germany on the production of inorganic pigments", German Federal Environmental Agency, Berlin.
- 40 ZANTE, H. (2004). "Comments from SFEPA on MET-REF "Speciality inorganic chemical (SIC) explosives"".
- 41 H2O2.com (2003). "Cyanide treatment with peroxygen compounds", H2O2.com, <http://www.h2o2.com/applications/industrialwastewater/cyanide.html>.
- 45 European EKÖK Bureau (2004). "Draft Reference Document on Best Available Techniques in the Large Volume Inorganic Chemicals, Ammonia, Acids and Fertilisers Industries", European Commission.
- 46 Research and Markets (2001). "The Chemical Industry Market Report - Jan 2001", Key Note Publications Ltd, http://www.researchandmarkets.com/reportinfo.asp?report_id=3870.
- 47 Dr Pflug, K. (2003). "Participation models in speciality chemicals", Arthur D Little Chemicals Executive Newsletter, Summer 2003.
- 49 European EKÖK Bureau (2005). "Information Exchanged on the Production of Soluble Inorganic Salts of Nickel between October 2003 and April 2005".

TERİMLER VE KISALTMALAR SÖZLÜĞÜ

TERİM veya KISALTMA	ANLAMI
Yapışma önleyiciler	Yapışma önleyiciler, yapışmayı engelleyen veya büyük oranda azaltan filmler veya kaplamalardır.
Asit	Proton vericisi. Su çözeltisinde hidrojen iyonlarını aşağı - yukarı kolayca dışarı salan maddedir.
Akut etki	Canlı organizmalarda hızla ciddi semptomların gelişmesine yol açan ve maruziyetin sona ermesinin ardından genellikle hafifleyen istenmeyen etkidir.
Akut toksisite	Bir kimyasalın tek dozundan veya tek maruziyetinden kaynaklanan advers etkiler; genellikle 96 saatten daha az olan kısa süre içinde oluşan herhangi bir zehir etkisi. Bu süre normalde deney hayvanlarındaki etkilerin tanımlanmasında kullanılır. Akut toksisite, LD ₅₀ değeri tayin edilerek ölçülür. LD ₅₀ , belirli bir yoldan verilmesi (oral, dermal, vs.) verildiği zaman çoğunlukla farelerden oluşan bir grup deney hayvanının %50'sini öldürmesi beklenen ve genellikle oral yol için kimyasalın mg olarak dozajı/deney hayvanının kg olarak vücut ağırlığı cinsinden ifade edilen materyal miktarıdır.
Havalandırma	Sıvıyı hava (oksijen) ile karıştırma işlemidir.
Agrega	Birincil partiküllerin yüz yüze sinterlenmiş bir yapıyı oluşturmak üzere füzyona uğramış toplamıdır.
Aglomera	Ayrık noktalarda gevşek biçimde birbirine bağlanmış agrega ağıdır.
Al	Alüminyum.
Al ₂ O ₃	Alüminyum oksit.
Alkali	Turnusol kağıdı mavisine dönebilen ve tuz ile su oluşturmak üzere asitle tepkimeye girebilen çeşitli suda çözünür bileşiklerdir.
Anilin	Fenilaminlere ait organik bazdır. Renksiz, yağlı ve zehirli sıvı amindir. Bir adet hidrojen atomunun radikal fenil ile yer değiştirdiği amonyak olarak görülebilir.
AOX	Adsorplanabilir organik halojen bileşikler. Aktif karbon üzerinde adsorbe edilebilen su numunesinde bulunan tüm halojen bileşiklerinin (yani klor, brom, iyot, astatin; flor hariç) litre başına miligram cinsinden klor olarak ifade edilen toplam yoğunluğudur.
As	Arsenik.
Ba	Baryum.
BAT	Mevcut En İyi Teknikler.
Bi	Bizmut.
Biyobozunabilir	Mikroorganizmalar tarafından fiziksel ve/veya kimyasal olarak parçalabilen anlamına gelir. Örneğin, pek çok kimyasal, gıda artığı, pamuk, yün ve kağıt biyolojik olarak bozunabilir.
BOİ	Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı: organik maddeyi ayrıştırmak için mikro organizmaların gerek duyduğu çözünmüş oksijen miktarıdır. Ölçü birimi O ₂ /l'dir. Avrupa'da BOD genellikle 3 (BOD ₃), 5 (BOD ₅) veya 7 (BOD ₇) gün sonra ölçülür.
MET-REF	MET referans belgesidir.

TERİM veya KISALTMA	ANLAMI
BTEX	Benzen, Tolüene, Ethilbenzen veya Ksilen.
°C	Santigrat Derece.
CaCl ₂	Kalsiyum klorür
CAS	Kimyasal Madde Veritabanı.
Cd	Kadmiyum
Cefic	Avrupa kimya sektörü konseyi.
CEH	Kimya Ekonomisi Elkitabı.
CHF	İsviçre Frangı.
CHP	Kombine Isı ve Enerji.
CIC	Kompleks İnorganik Renkli (pigmentler).
CIP	Yerinde Temizleme sistemi.
Cl	Klor.
Cl ⁻	Klorür iyonu.
Cl ₂	Klori gaz.
CN ⁻	Siyanür iyonu.
Co	Kobalt.
CO	Karbon monoksit.
CO ₂	Karbondioksit.
CO ₃ ²⁻	Karbonat iyonu.
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı: atık suda bulunan maddelerin 150 °C civarında kimyasal olarak oksitlenmesi için gereken ve oksijen olarak ifade edilen potasyum dikromat miktarıdır.
Soğutma suyu	Endüstriyel sudan ayrı bir şebekede tutulan ve başkaca bir arıtma işlemi olmadan alıcı sulara geri bırakılabilen enerji aktarımı (ısıtma, soğutma) suyudur.
Cr	Krom.
Cr(III)	Üç değerlikli krom.
Cr(VI)	Altı değerlikli krom.
Çapraz-medya etkileri	Su/hava/toprak emisyonlarının, enerji kullanımının, hammadde tüketiminin, gürültü ve su özütlemesinin (yani EKÖK Yönergesi ile gerekli kılınan her şeyin) çevresel etkisinin hesaplanmasıdır.
Cu	Bakır
CWW	Kimya Sektöründeki Ortak Atık Su ve Atık Gaz Arıtma/Yönetim Sistemleri hakkında MET-REF.
dB	Desibel.
DC	Doğru Akım.
Difüz emisyon	Uçucu veya hafif tozsuz maddelerin çevre (normal işletme koşullarında, atmosfer) ile doğrudan temasından kaynaklanan emisyonlardır. Bunlar aşağıdakilerden kaynaklanabilir: - ekipmanların (filtreler, kurutucular, vs.) kendi tasarımları - işletim koşulları (ör. konteynerler arasında malzeme aktarımı) - operasyon türü (ör. bakım faaliyetleri) - veya başka ortama kademeli olarak yayılmadan (ör. soğutma suyuna veya atık suya). Kaçak emisyonlar difüz emisyonların alt kümesidir ve ekipman sızıntıları ile çevreye giren maddelere atıf yaparlar. Toszu maddeler bakımından difüz emisyonlar terimi daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Aşağıdaki 'Kaçak emisyonlar' tanımına da bkz.

TERİM veya KISALTMA	ANLAMI
Difüz kaynakları	Çoklu olan ve belirli bir alanda dağıtılan benzer difüz veya doğrudan emisyonların kaynaklarıdır.
Cüruf	Cevherin sinterlenmesinde veya eritme prosesinde metallere firlayan veya kopan süprüntü veya artık maddedir.
DS	Kuru Katılar (içerik). Kurutmanın ardından malzemenin standart deney yöntemine göre kalan kütlesidir.
DSA	Boyutsal Olarak Kararlı Anotlar.
Toz	Submikroskopik ve makromikroskopik arasında değişen büyüklükteki katı ve mekanik olarak üretilen partiküldür.
EC	Avrupa Topluluğu.
EC ₅₀	Etki Yoğunlaşması 50. Tek doz verildikten sonra test popülasyonunun %50'inde etkilerin görüldüğü yoğunluktur. Etkiler arasında su piresi hareketsizliği, büyüme inhibisyonu, alglerde hücre bölünmesi veya biyokütle üretimi veya klorofil üretimi vardır.
Pissu	Emisyonu meydana getiren fiziki akışkandır (diğer kontaminantlar ile birlikte hava veya su).
EINECS	Avrupa Mevcut Ticari Kimyasal Maddeler Envanteri.
EEKÖKB	Avrupa EKÖK Bürosu.
Elektroliz.	Elektrik akımının etkisiyle kimyasal bileşimin ayrıştırıldığı veya yeni bileşimin üretildiği prosestir. Elektrolitik hücreden elektrik akımı geçirilir ve elektrotlarda oksidasyon/indirgeme tepkileri meydana gelir; örneğin su elektroliz sayesinde hidrojen ve oksijene ayrışabilir.
Emisyon	Maddelerin, titreşimlerin, ısının veya gürültünün tesiste bulunan münferit veya difüz kaynaklardan doğrudan veya dolaylı olarak havaya, suya veya toprağa yayılmasıdır.
Emisyon sınır değerleri	Bir veya daha fazla zaman diliminde aşılmasını belirli spesifik parametreler, yoğunluk ve/veya emisyon düzeyi cinsinden ifade edilen kütledir.
Boru sonu tekniği/önlemi	Nihai tüketimleri veya emisyonları birtakım ilave proseslerle indirgeyen, ancak çekirdek prosesin temel işleyişini değiştirmeyen teknik/önlemdir. Eşanlamlıları: 'ikincil teknik/önlem', 'azaltım tekniği/önlemi'. Zıt anlamlıları: 'prosesle entegre teknik/önlem', 'birincil teknik/önlem', (çekirdek prosesin işlevini bir şekilde değiştiren ve bu sayede hammadde tüketimlerini veya emisyonları azaltan teknik/önlemdir).
EOP	Boru sonu.
EOX	Toplam Özütlenebilir Organik halojenürler.
EPER	Avrupa Kirlenici Emisyon Kaydı.
ESP	Elektrostatik Çöktürücü.

TERİM veya KISALTMA	ANLAMI
Ötrofikasyon	Bir su kütesinin kanalizasyon, topraktan yıkanan gübreler ve endüstriyel atıklar (inorganik nitratlar ve fosfatlar) ile kirlenmesidir. Bu bileşikler alglerin büyümesini teşvik eder, sudaki oksijen içeriğini düşürür ve böylece yüksek oksijene gereksinim duyan hayvanları öldürür.
AB	Avrupa Birliği.
EUR	Avro para birimi.
EU-15	Avrupa Topluluğuna/Birliğine üye olan ilk 15 ülke.
Mevcut tesis	Tesisin bu Yönergenin yürürlüğe girmesinden itibaren en fazla bir yıl içinde faaliyete alınması şartıyla, faal durumdaki bir tesis veya bu Yönergenin yürürlüğe girdiği tarih öncesinde mevcut olan mevzuat uyarınca izin verilmiş olan veya yetkili makamın görüşüne göre tam talebe konu olan bir tesistir.
Fe	Demir.
FGD	Baca Gazı Kükürt Giderimi.
FHM	Topaklaştırma maddesi.
Topaklaştırma	Koloiddeki partiküllerin daha büyük kümeler halinde bir araya geldiği prostestir. Bu terim çoğunlukla, partikülleri bir arada tutan kuvvetlerin zayıf olduğu ve koloidin çalkalama ile dağıtılabildiği tersinebilir partikül kümeleşmesi için kullanılır.
Kaçak emisyon	Sızdırmaz ekipmanların/sızıntının neden olduğu emisyon: temel olarak bir basınç farkından ve bunun yol açtığı sızıntıdan kaynaklanacak şekilde, içerilen bir akışkanı (gaz veya sıvı) içinde tutması için tasarlanmış olan ekipman parçasından çevreye kademeli sızdırmazlık yitimi nedeniyle yayılan emisyondur. Kaçak emisyon örnekleri: flanş, pompa, contalı veya salmastralı ekipman kaçağı.
g	Gram.
GAC	Granül Aktif Karbon.
GSYH	Gayrisafi Yurtiçi Hasıla
GE	General Electric şirketi.
h	Saat.
H	Hidrojen
H ⁺	Hidrojen iyonu.
Tehlikeli atıklar	Kendilerini insan sağlığına veya çevreye zararlı kılan tehlikeli özelliklere sahip atıklardır.
HCl	Hidrojen klorür. Hidroklorik asit.
HCN	Hidrojen siyanür. Hidrosiyonik asit.
HCOO ⁻	Format.
H ₂ O	Su.
H ₂ O ₂	Hidrojen peroksit.
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit.
HEAF	Yüksek Verimli Hava Filtresi.
HEPA	Yüksek Verimli Partikül Yakalama (filtresi).
Ağır metaller	Teknik literatürde bu metaller yoğunluğu 4,5 g/ml'den daha fazla olan metaller olarak tanımlanmaktadır. Bu tanıma göre çoğu kimyasal element ağır metaldir.
HF	Hidrojen florür.
Hg	Cıva.
HNO ₃	Nitrik asit.

TERİM veya KISALTMA	ANLAMI
HP	Yüksek Basınç.
HVU	Yüksek Vakum Ünitesi. Yüksek vakum altında çalışan üretim birimidir (üretim hattı adımı).
IARC	Uluslararası Kanseri Araştırma Ajansı.
IBCs	Ara Yığın Taşıyıcılar.
IEF	Bilgi Paylaşımı Forumu (EKÖK Yönergesinin çerçevesinde yer alan gayri resmi görüş alışverişi organı).
Soy gaz	Toksik olmayan, insan solunumunu desteklemeyen ve diğer maddelerle çok az tepkiyen ya da hiç tepkimeyen gazdır. Soy gazlar çoğunlukla azot ve örnek olarak helyum, argon, neon, ksenon ve kripton gibi nadir gazlardır.
Tesis	Ek I'de listelenen bir veya daha fazla faaliyetin yürütüldüğü sabit bir teknik ünite ve o sahada yürütülen faaliyetlerle teknik olarak ilgisi olan ve emisyon ve kirlilik üzerinde etkisi bulunabilen diğer bütün doğrudan ilişkili faaliyetlerdir.
IPC	EKÖK'nin Birleşik Krallık'teki öncülüdür.
EKÖK	Entegre Kirlilik Önleme ve Kontrolü.
ISO	Uluslararası Standartlar Örgütü.
J	Jul.
k	Kilo.
K ⁺	Potasyum iyonu.
KCN	Potasyum siyanür.
KOH	Potasyum hidroksit.
kPa	Kilo paskal.
kW	Kilovat.
kWh	Kilovatsaat.
LA	Kurşun azit.
LC ₅₀	Ölümcül Yoğunluk 50. Belirli bir süre dahilinde deney popülasyonunun %50'sinin ölmesine yol açmaya yeterli olacak şekilde bir maddenin suda veya ortam havasındaki litre başına miligram cinsinden en düşük miktarıdır (ör. balıklar için 96 saat, supiresi için 48 saat).
LD ₅₀	Ölümcül Doz 50. Belirli bir süre dahilinde (en fazla 14 gün) deney popülasyonunun %50'sinin ölmesine yol açmaya yeterli olacak şekilde bir maddenin fare veya sıçan gibi türlere verilen ve vücut ağırlığının kilogramı başına miligram cinsinden en düşük dozudur.
LEL	Alt Patlama Sınırı.
LP	Alçak Basınç. Kurşun Pikrat.
LTNR	Kurşun trinitrorezorsinat.
LVIC	Yüksek Hacimli İnorganik Kimyasallar.
LVIC-S	Yüksek Hacimli Organik Kimyasallar - Katılar ve diğerleri.
LVOC	Yüksek Hacimli Organik Kimyasallar.
Kükürtlü Külçe	Sülfürlü metal cevherlerinin (ör. nikel, bakır, kobalt içeren) sinterlenmesi durumunda oluşan sülfür karışımıdır.
MeCl	Metil klorür.
MF	Mikrofiltrasyon (memberan prosesi)
MeOH	Metanol.
mg	Miligram.
m ₃	Metreküp.

TERİM veya KISALTMA	ANLAMI
İzleme	Sistematik, periyodik veya rastgele gözetim, denetim, numune alımı ve ölçüm prosedürlerine veya yayılan miktarlar ve/veya yayılan kirlenici trendleri hakkında bilgi sağlama amacını taşıyan başka değerlendirme yöntemlerine dayalı olarak bir emisyonun veya başka bir parametrenin gerçek değerini ve varyasyonlarını tayin etmesi veya değerlendirmesi amaçlanan prosestir.
Ana çözelti	Direkt olarak sentezden veya kimyasal tepkimeden kaynaklanan, genellikle ürünlerde, başlangıç maddesinde veya yan ürünlerde ve özellikle de ilk sulu deşarjlarda yüksek yoğunlukta bulunan atık su akışındır.
MPa	Mega paskal.
Çoklu medya etkileri	Bkz. <i>apraz-medya etkileri</i> .
MW	Megavat.
MWh	Megavatsaat.
N	Azot.
N ₂	Azot gazı.
N/A veya n/a	İlgili değil veya mevcut değil (bağlama göre).
N/D veya n/d	Veri yok.
NACE	Ulusal Korozyon Mühendisleri Derneği.
NaOCl	Sodyum hipoklorit.
NaClO ₄	Sodyum percolarat.
NaCN	Sodyum siyanür.
NaNO ₂	Sodyum nitrit.
NaOH	Sodyum hidroksit. Kostik soda olarak da adlandırılır.
Na ₂ Cr ₂ O ₇	Sodyum dikromat.
Na ₂ CO ₃	Sodyum karbonat, soda. Soda külü olarak da adlandırılır.
NF	Nanofiltrasyon (membran prosesi)
NFM	Demir Olmayan Metal (MET-REF).
ng	Nanogram.
STK	Sivil Toplum Kuruluşu
NH ₃	Amonyak.
NH ₄ ⁺	Amonyum iyonu.
NH ₄ -N	NH ₃ veya NH ₄ ⁺ biçimindeki azot içeriği. 4
Ni	Nikel.
Nm ³	Normal metreküp. Tipik olarak 0 °C ve 101.3 kPa'da.
N ₂ O	Azot oksit.
NO	Azot oksit.
NO ₂	Azot dioksit.
NO ₃ ⁻	Nitrat.
NO ₃ -N	Azot nitrat.
NO _x	Azot oksitler (NO ve NO ₂ karışımı).
O ₂	Oksijen gazı.
O ₃	Ozon.
OCl ⁻	Hipoklorit iyonu.
OCN ⁻	Siyanat iyonu.
OFC	Organik İnce Kimyasallar.
OJ	Resmi Gazete.
Operatör	Tesisi işleten veya kontrol eden ya da ulusal mevzuat ile öngörülmesi durumunda kendisine tesisin teknik işleyişine ilişkin olarak kesin ekonomik yetkinin verilmiş olduğu gerçek veya tüzel kişidir.
P	Fosfor.

TERİM veya KISALTMA	ANLAMI
Pa	Paskal. Metrekare başına bir newtona eşit basınç birimidir.
PAC	Toz Aktif Karbon.
Pb	Kurşun.
PCB	Poliklorlu Bifeniller.
PCDD	Poliklorlu dibenzodioksinler.
PCDF	Poliklorlu dibenzofuranlar.
PDMS	Polidimetisiloksan.
pH	Çözeltideki hidrojen iyonlarının yoğunluğunun logaritması alınarak hesaplanır: $pH = -\log_{10}[H^+]$.
PI	Proses entegre.
PLC	Programlanabilir Mantık Kontrolü.
PM	Partikül Madde. Bağlanmamış su hariç, havadan kaynaklanan ve ince bir şekilde bölünen katı veya sıvı materyal.
PM _{0.01}	Aerodinamik çapı nominal 0,01 mikrometreye eşit veya daha az olan Partikül Maddedir.
PM _{0.1}	Aerodinamik çapı nominal 0,1 mikrometreye eşit veya daha az olan Partikül Maddedir.
PM _{0.12}	Aerodinamik çapı nominal 0,12 mikrometreye eşit veya daha az olan Partikül Maddedir.
PM _{0.3}	Aerodinamik çapı nominal 0,3 mikrometreye eşit veya daha az olan Partikül Maddedir.
PM ₁₀	Aerodinamik çapı nominal 10 mikrometreye eşit veya daha az olan Partikül Maddedir.
PM _{2.5}	Aerodinamik çapı nominal 2.5 mikrometreye eşit veya daha az olan Partikül Maddedir.
PM _{HAP}	Partikül formundaki tehlikeli hava kirleticilerdir.
PO ₄ -P	Fosfat formundaki fosfor içeriğidir.
Kirletici	Çevreye zarar verebilen veya çevreyi etkileyebilen tek başına bir madde veya maddeler grubudur.
PPM veya ppm	Milyonda bir.

TERİM veya KISALTMA	ANLAMI
Birinci önlem/teknik	Çekirdek prosesin işleyiş biçimini bir şekilde değiştiren ve bu sayede hammadde tüketimlerini veya emisyonları azaltan tekniktir (<i>bkz. boru sonu tekniği</i>).
PSA	Basınç Salımlı Adsorpsiyon.
PTFE	Politetraflüoroetilen.
RCO	Rejenratif Katalitik Oksidasyon.
ARGE	Araştırma ve Geliştirme.
RO	Ters Ozmoz (mebran prosesi).
d/d	Devir dakika.
RTD	Araştırma ve Teknolojik Gelişme.
RTO	Rejeneratif Termal Oksitleyici.
Tuz	Hidroksit dışındaki anyon ve katyondan oluşan iyonik bileşik.
Sb	Antimon.
SCR	Seçkili katalitik İndirgeme.
SCWO	Kritik Üstü Su Oksidasyonu.
İkincil önlem/teknik	<i>Bkz. boru sonu tekniği.</i>
Cüruf	Sinterleme ürünüdür ve çoğunlukla silikatlar olarak kükürtlü külçe veya metal gibi üretilmesi amaçlayan maddeleri içerir ve daha düşük özgül ağırlığa sahiptir. Demir yüksek fırınlarının cürufu ister istemez kalsiyum, magnezyum ve alüminyum silikatıdır ve kurşun ile bakır sinterleme fırınlarınınkiler ise demir ihtiva eder.
SIC	İnorganik İhtisas Kimyasalları.
SME	Küçük ve Orta Ölçekli İşletme(ler).
Sn	Kalay.
SNCR	Seçkili Katalitik Olmayan İndirgeme.
SnO	Kalay monoksit.
SO ₂	Kükürt dioksit.
SO ₃	Kükürt trioksit.
SO ₄ ⁻	Sülfat iyonu.
SO _x	Kükürt oksitler (SO ₂ ve SO ₃ karışımı).
Özgül emisyon	Üretim kapasitesi veya fiili üretim gibi referans bazı ile ilişkili emisyonudur (ör. ton başına veya üretilen birim başına kütle).
SRI	Stanford Araştırma Enstitüsü.
SS	Askıdaki Katılar (içeriği) (suda) (ayrıca bkz TSS).
t	Ton.
TA Luft	Alman mevzuatı.
TEQ	Toksik Eşdeğerleri. Dioksin/furan karışımlarının toksisite ağırlıklı kütlelerini bildirmekte kullanılır.
Ti	Titanyum.
TiO ₂	Titanyum dioksit.
TNR	Trinitrorezorsinat.
TOC	Toplam Organik Karbon.
TS	Toplam Katılar (içerik). Malzemenin kurutulmadan önceki katı içeriği.
TSS	Toplam Askıdaki Katılar (içeriği) (suda) (ayrıca bkz. SS).
TÇG	Teknik Çalışma Grubu.
UASB	Yukarı Yatay Akışlı Anaerobik Çamur Yataklı reaktör veya proses.
UBA	Umweltbundesamt (Alman Federal Çevre Ajansı).
UEB	Unión Explosivos-Ensign Bickford şirketi.
UF	Ultrafiltrasyon (membran prosesi)

TERİM veya KISALTMA	ANLAMI
UK	Birleşik Krallık.
BM	Birleşmiş Milletler
UNEP	Birleşmiş Milletler Çevre Programı.
ABD	Amerika Birleşik Devletleri.
UV	Morötesi.
V	Vanadyum.
V.I.	Viskozite Endeksi.
VOC'ler	Uçucu Organik Bileşikler.
W	Tungsten.
AAT	Atık Su Arıtma Tesisi.
yr	Yıl
Zn	Çinko.
ZnO	Çinko oksit.

9.1 Ek I. SIC tesisleri hakkındaki çevresel bilgilerin toplanmasında kullanılan soru formu

İnorganik İhtisas Kimyasalları 309

1. SIC TESİS HAKKINDA GENEL BİLGİLER	
Tesinin bulunduğu ülke	
Şirket unvanı	
Tesisin adı (veya bulunduğu il)	
Faaliyete başlama tarihi	
Bu formda sağlanan verilerin referans yılı	
Ek bilgiler	

2. SIC TESİSİNE GİRDİLER

Tesis:	-			

ALTYAPI HİZMETLERİ

Kullanılan yakıtın türü	fosil yakıt (gaz, sıvı, katı), diğer (belirtiniz)

Yakıt tüketimi		MJ/yıl							

Elektrik tüketimi		MWh/yıl							

Isı tüketimi		MWh/yıl							

Su tüketimi		m ³ /yıl							

Soğutma		MJ/yıl							

HAMMADDELER

[illegible][illegible][illegible]

		ton/yıl							

		ton/yıl							

		ton/yıl								

		ton/yıl								

[illegible][illegible]

		ton/yıl								

[illegible][illegible][illegible]

DİĞER MALZEMELER (katalizör, vs.)

		ton/yıl							

		ton/yıl							

		ton/yıl								

[illegible][illegible][illegible][illegible][illegible][illegible][illegible]

		ton/yil							
		t / t							

		ton/yil							
		tan/bul							

		ton/yil					
		tan/kul					

[illegible][illegible]

3. SIC TESİSİNDE UYGULANAN PROSES VE TEKNİKLER				
	Tesis: -			
TESİSTEKİ İHTİSAS KİMYASALLARI				
Üretilen SIC maddeleri grubu				
	inorganik pigmentlerin üretimi (TiO ₂ ve karbon siyahı dışında)			
	kimyasal prosesler ile inorganik patlayıcıların üretimi			
	siyanürlerin üretimi			
	fosfor bileşiklerinin üretimi			
	silikonların üretimi			
	çözünebilen nikel tuzlarının üretimi			
Üretilen SIC maddeleri				
Üretilen yan ürünler		Sonuç		

PROSESLERİN KISA AÇIKLAMASI

Tesisinizde yürütülen prosesleri/ faaliyetleri belirtiniz (depolama kısmen dahil edilmiştir). Prosesinizin daha iyi anlaşılabilmesi adına, sonraki çalışma sayfasına tesisinizin akış şemasını ekleyiniz.

	Yürütülen proses veya faaliyetler	Kısa açıklama/Notlar	Çıktılar (yani hava ve suya yayılan emisyonlar, artıklar, gürültü ve koku)	Girdiler (ör. hammadde, enerji, su)
1	Gaz depolaması			
2	Sıvı depolaması			
3	Katı (atık da dahil olmak) depolaması			
4				
5				
6				
7				
8				
9				
10				
11				
12				
13				
14				
15				

KULLANILAN HAVA AZALTIM SİSTEMLERİ				
Tesisinizde kullanılan baca gazı temizleme sistemlerinin türlerini aşağıdaki tabloda belirtin				
	Kullanımdaki azaltım sistemi	Azaltım verimi* %	Verimin dayanağı*	Notlar
A1	Kuru elektrostatik çöktürücü		PM	
A2	Yaş elektrostatik çöktürücü		PM	
A3	Siklon		PM	
A4	Bastırma			
A5	Torba filtre		PM	
A6	Aktif karbon enjeksiyonlu filtre ünitesi		PM	
A7	Asitli yağ yıkama kulesi			
A8	Alkali yağ yıkama kulesi			
A22	Yağ yıkama kulesi			
A9	İlave yıkama sistemi			
A10	Kireç enjeksiyonlu kuru yıkama kulesi			
A11	Seçkisiz katalitik indirgeme		NO _x	
A12	NO _x için seçkili katalitik indirgeme		NO _x	
A13	NO _x ve dioksinler için seçkili katalitik indirgeme			
A14	Aktif karbon filtresi (sabit)			
A15	VOC yakma fırını		VOC	
A16	Biyofiltre			
A17				
A18				
A19				
A20				
A21				
* teknik ile birden fazla kirletici azaltılıyorsa, her kirletici ile ilgili azaltım verimini ve verim dayanağını bildirin				
Önümüzdeki iki yılda başka bir hava azaltım tekniğini uygulamayı planlıyor musunuz?				
HA YIR	Yanıtınız evetse, hangisi olduğunu belirtin.			

KULLANILAN ATIK SU ARITMA SİSTEMİ

Tesisinizde yürütülen ve atık su arıtma tesisinin (AAT) parçası olmayan atık su arıtma işlemlerini aşağıdaki tabloda belirtiniz

	Kullanımdaki azaltım sistemi	Azaltım verimi %	Verimin dayanağı	Notlar
W11				
W12				
W13				
W14				
W15				
W16				
W17				
W18				

ATIK SU ARITMA TESİSİ (AAT)

1) Tesisiniz atık su üretiyor mu? Yanıtınız evet

ise, 2nci soruya geçin

2) Tesisinizde üretilen atık su AAT'de mi arıtılıyor? Yanıtınız evet ise,

3üncü soruya geçin

3) AAT sadece sizin tesisinizde üretilen atık suyu mu arıtıyor?

Genel verim

%
 %

TOC'e göre

	AAT'de bulunan muhtemel arıtma işlemleri	Uygulanan	Notlar
W1	Sedimentasyon		
W2	Nötralizasyon		
W3	 ile kimyasal arıtma		
W4	Emülsiyonların ayrıştırması		
W5	Filtrasyon		
W6	Susuzlaştırma		
W7	Filtre presi		
W8	İyon değişimi		
W9	Topaklaştırma		
W10			
W11			
W12			
W13			
W14			
W15			

Önümüzdeki iki yılda başka bir su arıtma türünü uygulamayı planlıyor musunuz?

HA YIR Yanıtınız evetse, hangisi olduğunu belirtin.

TESİSİN AKIŞ ŞEMASINI BURAYA EKLEYİN

Tesis -

İdeal olarak, akış şeması farklı proses adımlarını, hammaddelerin ve bitmiş ürünlerin akışını ve ana emisyonları göstermelidir.

4. SIC TESİSİNDEN ÇIKTILAR

Tesis: -

SIC ÜRÜNLERİ

Pozitif piyasa fiyatına sahip ürünlerin adı	İmal				
edilen ürünlerin yıllık miktarı (ton/yıl)					
Elektrik (MWh/yıl)					
Isı (MWh/yıl)					

Notlar: C=Kesiksiz, D=Kesikli, IM= Dolaylı ölçüm, E=Tahmini

Bir emisyon parametresinin proses için geçerli olmadığı durumda, tabloya YOK yazın. Bir miktar emisyonun olabileceğini biliyor, ama değerine sahip değilseniz, hücreyi boş bırakın.

HAVA EMİSYONLARI	Ölçüm türleri				
Parametre	(C, D, IM, E)	Yoğunluk	Birimler	Yük	Birimler
Ortalama zaman dilimi					
CO ₂					kg/yıl
Toz			mg/Nm ³		kg/yıl
NH ₃			mg/Nm ³		kg/yıl
NO _x			mg/Nm ³		kg/yıl
N ₂ O			mg/Nm ³		kg/yıl
VOC (Uçucu Organik Bileşikler)			mg/Nm ³		kg/yıl
SO _x			mg/Nm ³		kg/yıl
CFC			mg/Nm ³		kg/yıl
Klorobenzenler			mg/Nm ³		kg/yıl
CH ₄			mg/Nm ³		kg/yıl
CO			mg/Nm ³		kg/yıl
HCN			mg/Nm ³		kg/yıl
HCl			mg/Nm ³		kg/yıl
HF			mg/Nm ³		kg/yıl
H ₂ S			mg/Nm ³		kg/yıl
Toplam metaller			mg/Nm ³		kg/yıl
As			mg/Nm ³		kg/yıl
Hg			mg/Nm ³		kg/yıl
Cd			mg/Nm ³		kg/yıl
PAH			mg/Nm ³		kg/yıl
PCB			mg/Nm ³		kg/yıl
PCDD/PCDF			(ngTEQ/Nm ³)		g/yıl
Koku					
Gürültü					

Not: N normal koşullar anlamına gelir (0°C ve 1 atm). Verileri kuru koşullardan sağlayın.

SU EMİSYONLARI		Olçüm türleri			
Parametre	(C, D, IM, E)	Yogunluk	Birimler	Yük	Birimler
Ortalama zaman dilimi					
Üretilen atık su					m ³ /yıl
SS (Askıdaki Katılar (105 °C'de kurutulan))			mg/l		kg/yıl
TOC (Toplam Organik Karbon)			mg/l		kg/yıl
BOİ ₅ (5 günde Biyolojik Oksijen İhtiyacı)			mg/l		kg/yıl
KOI (2 saatte Kimyasal Oksijen İhtiyacı)			mg/l		kg/yıl
AOX (Adsorplanabilir Organik Halojenler)			mg/l		kg/yıl
Toplam metaller			mg/l		kg/yıl
Al			mg/l		kg/yıl
As, toplam			mg/l		kg/yıl
B, toplam			mg/l		kg/yıl
Cd, toplam			mg/l		kg/yıl
Klorürler			mg/l		kg/yıl
CN (serbest)			mg/l		kg/yıl
Cr, toplam			mg/l		g/yıl
Cr (VI)			mg/l		kg/yıl
Cu, toplam			mg/l		kg/yıl
F, toplam			mg/l		kg/yıl
Fe			mg/l		kg/yıl
Hg			mg/l		kg/yıl
Hidrokarbonlar			mg/l		kg/yıl
Mn, toplam			mg/l		kg/yıl
Toplam Azot (N olarak)			mg/l		kg/yıl
Nitrit N (NO ₂ - N)			mg/l		kg/yıl
Ni, toplam			mg/l		kg/yıl
Nitratlar			mg/l		kg/yıl
P, toplam			mg/l		kg/yıl
Pb, toplam			mg/l		kg/yıl
Fenoller			mg/l		kg/yıl
Sn			mg/l		kg/yıl
Sülfatlar			mg/l		kg/yıl
Zn, toplam			mg/l		kg/yıl
ÜRETİLEN ATIK					
Proseste üretilen atık					
Yıllık atık miktarı (ton-yıl)					
Prosesteki atık bileşimi ve kökeni					
Müteakip sonuç					

5. İYİ ÇEVRE UYGULAMALARI	
Tesis:	-
Bu çalışma sayfasında yer alan bilgiler, İyi Çevre Uygulamaları (GEP) olarak değerlendirdiğiniz teknikler (tesisinizde zaten uygulanan veya kısa sürede uygulanacak olan) hakkındadır. Her teknik için bilgi verin	
Bilgiler	
Tanım	
Elde edilen çevresel yararlar	
Çapraz-medya etkileri	
Operasyonel veriler	
Uygulanabilirlik	
Ekonomi	
Uygulamanın itici gücü	
Örnek fabrikalar	
Referans literatür	
Bilgiler	
Tanım	
Elde edilen çevresel yararlar	
Çapraz-medya etkileri	
Operasyonel veriler	
Uygulanabilirlik	
Ekonomi	
Uygulamanın itici gücü	
Örnek fabrikalar	
Referans literatür	
Kendi tesisinizde uygulanan ve GEP olarak değerlendirdiğiniz tüm teknikler hakkında bilgi sunmak için yukarıdaki formatı çoğaltın.	