



AVRUPA KOMİSYONU

Entegre Kirlilik Önleme ve Kontrol (IPPC)

**Klor-Alkali Üretim Sanayiinde Kullanılabilecek En İyi
Teknikler Hakkında Referans Belgesi**

Aralık 2001

İDARİ ÖZET

Klor-alkali sanayiinde kullanılabilecek en iyi tekniklerin açıklandığı bu Referans belgesi 96/61/EC sayılı Konsey Yönergesininin 16(2) sayılı maddesi uyarınca gerçekleştirilen bir bilgi alışverişi niteliğindedir. Bu belge, amaçlarının ve kullanım sahasının açıklandığı önsöz bölümünün ışığı altında incelenmelidir.

Klor-alkali sanayii

Klor-alkali sanayii tuz çözeltisinin elektrolizi yöntemiyle klor (Cl_2) ve alkali, sodyum hidroksit (NaOH), veya potasyum hidroksit (KOH) üreten bir sanayii koludur. Klor-alkali üretiminde uygulanan en önemli teknolojiler potasyum hidroksit üretimi için çoğunlukla sodyum klorür (NaCl) veya daha az olmak kaydıyla potasyum klorür (KCl) kullanılan cıva, diyafram ve membran hücreli elektroliz yöntemleridir.

Diyafram hücreli işlem (Griesheim hücresi, 1885) ve cıva hücreli işlem (Castner-Kellner hücresi, 1892) 1800'lerin sonlarına doğru bulunmuştur. Membran hücreli işlem ise çok daha yakın bir zamanda bulunmuştur (1970). Bu işlemlerin her birinde, anotta üretilen klorun, doğrudan veya dolaylı olarak katotta üretilen kostik sodadan ve hidrojenden ayrı tutulması için farklı yöntemler kullanılmaktadır. Günümüzde klor üretiminin %95'i klor-alkali işlemi ile elde edilmektedir.

Klor-alkali üretiminde kullanılan işlemlerin dünya coğrafyasındaki dağılımı büyük farklılıklar göstermektedir (klor üretim kapasitesi):

- Batı Avrupa, cıva hücreli işlem çoğunluktadır (Haziran 2000): % 55
- Amerika Birleşik Devletleri, diyafram hücreli işlem çoğunluktadır: % 75
- Japonya, membran hücreli işlem çoğunluktadır: > % 90

Batı Avrupa'daki klor üretim kapasitesinin diğer kısmını % 22 oranında diyafram hücreli işlem, %20 oranında membran hücreli işlem ve %3 oranında diğer işlemlerle elde edilen ürünler oluşturmaktadır (Haziran 2000).

PVC ve poliüretan gibi plastik ürünlerinde yaşanan talep patlaması nedeniyle klor üretimi 1940'lardan bu yana önemli ölçüde artmıştır. Kloraromatiklerinin (örneğin fenol sentezinde kullanılan klorobenzen), propilen oksitlerinin (klorohidrin işlemi), klorlu hidrokarbonlar içeren solventlerin ve anorganik klor bileşiklerinin üretimi 1940'lardan sonra klor kullanımında yaşanan artışın diğer önemli etkenleridir. Bir ülkenin klor üretimi, o ülkenin kimya sanayiinin gelişiminin en önemli göstergelerinden biridir.

1995 yılında dünyada toplam klor üretimi 44 milyon ton olarak gerçekleşmiş, bunun yaklaşık %24'lük bölümü AB'de elde edilmiştir. 2000 yılı Haziran ayında Avrupa'nın klor üretim kapasitesi 11.3 milyon ton olarak hesaplanmıştır. Dünya klor-alkali üretim kapasitesinin %65'i üç bölgede yoğunlaşmaktadır; Kuzey Amerika, Batı Avrupa ve Japonya. Batı Avrupa'daki üretim 1990'ların başlarında yaşanan düşüşün ardından yaklaşık olarak yılda 9 milyon ton değerinde sabitlenmiştir (1999 yılında 9.2 milyon ton).

Avrupa klor-alkali sektörü zaman içerisinde gelişmiş ve coğrafi olarak çeşitli bölgelere dağılmıştır. Klor ile sodyum hidroksitin birlikte, hemen hemen aynı miktarlarda üretiliyor olması klor-alkali sanayii için her zaman bir sorun teşkil etmiştir. Bu iki ürün çok farklı nihai kullanım sahalarına ve farklı pazar dinamiğine sahiptir ve talepleri neredeyse hiçbir zaman çakışmamaktadır. Klor üretiminde dengede olan Avrupa geçmişte dünyanın en büyük ikinci kostik ihracatçısı idi; günümüzde ise bu ürün önemli ölçüde ithal edilmektedir.

Klor çoğunlukla klorlu organik bileşiklerin sentezinde kullanılmaktadır. PVC sentezinde kullanılan VCM bir çok Avrupa ülkesinde klor-alkali üretiminin en önemli nedeni olmaya devam etmektedir. Klorun ekonomik olarak muhafaza edilmesi ve nakliyesi kolay olmadığından genellikle müşterilere yakın bölgelerde üretilmektedir. AB'de üretilen klorun %85'ten fazlası

diğer kimyasal işlemlerin gerçekleştirildiği sanayii bölgelerinde veya bu bölgelerin hemen yanında üretilmektedir.

Sodyum hidroksit genellikle %50 oranında sulu çözelti olarak pazarlanmakta, uzun süre muhafaza edilebilmekte ve kolaylıkla nakledilebilmektedir (demiryolu, karayolu ve deniz yolu). Günümüzde sodyum hidroksitin en çok kullanıldığı uygulama alanları aşağıda yer almaktadır:

- Kimyasal maddeler: organik ve anorganik bileşiklerin sentezi
- Metalürji, alümin/alüminyum sanayii
- Kağıt hamuru ve kağıt sanayii
- Tekstil sanayii
- Sabunlar, yüzey aktif maddeler
- Su arıtma işlemleri
- Tüketici ürünleri.

Girdiler ve kirletici maddelerden oluşan çıktılar

Klor-alkali sanayiinin bazı girdileri ve kirletici madde içeren çıktıları tüm işlemler için aynıdır. Diğerleri ise kullanılan hücre teknolojisine, girdi olarak kullanılan tuzun safiyetine ve ürünlerin özelliklerine bağlı olarak farklılıklar göstermektedir.

Ana girdileri tuz ve sudan oluşmaktadır; girdi olarak kullanılan tuzlu sudaki ve klor/kostik soda çıktısındaki yabancı maddeleri gidermek amacı ile asit ve kimyasal çökticiler kullanılmaktadır; üretilen klor gazının sıvı hale dönüştürülmesi ve arındırılması amacı ile soğutucu maddeler (CFC, HCFC, HFC, amonyak vb) kullanılmaktadır. Klor-alkali işlemi büyük ölçüde elektrik enerjisi tüketmektedir ve elektrik enerjisi en önemli girdilerden biridir.

Kullanılan üç farklı elektrolitik işlemde de ortaya çıkan ana kirletici maddeler havaya yapılan klor gazı salımları, suya yapılan serbest oksitleyici madde salımları, artık asitler, soğutucu maddeler ve girdi olarak kullanılan tuzdan veya tuzlu sudan arıtılan yabancı maddelerdir.

Klor-alkali sanayiinde kullanılan en önemli kirletici madde cıva hücreli teknolojiye kullanılan cıva maddesidir. İşlemin özelliklerine bağlı olarak cıva havaya, suya, atıklara ve ürünlere karışabilmektedir. 1998 yılında Batı Avrupa'da klor-alkali tesislerinden havaya, suya ve ürünlere karışan toplam cıva miktarı 9.5 ton olarak tespit edilmiştir. Münferit tesislerde klor üretim kapasitelerine bağlı olarak ton başına 0.2-3.0 g cıva salımı yapılmaktadır.

Cıva kayıpları çoğunlukla işlemlerin sonucunda ortaya çıkan atıklardan kaynaklanmaktadır. 1997 yılında OSPARCOM katı atıklarda geri dönüştürülmeyen 31 ton cıva bulunduğunu bildirmiştir. Euro Chlor'a göre 1998 yılında tesislerin katı atıklarında klor üretim kapasitesine bağlı olarak ton başına 0-84 g cıva bulunmaktadır (Ek C'ye bakınız).

Hali hazırda AB'de klor üretiminde kullanılan cıva hücrelerinde 12000 ton cıva bulunmaktadır. Tesislerin üretim alanlarının değiştirilmesi veya kapatılmaları halinde söz konusu bu cıvanın global ortama salınması riski mevcuttur. Ancak Avrupa Birliğinde bu kadar büyük miktarda saf cıvanın kullanımı ile ilgili hiçbir politika veya yönetmelik mevcut değildir.

Diyafram teknolojisi ile ilgili en önemli husus asbest maddesidir. Çalışanların asbeste maruz kalmaları riski ve asbestin çevreye salınması çevresel sorunlar olarak değerlendirilmektedir.

Cıva ve diyaframlı üretim yapan tesislerde toprağın ve suyollarının cıva kalıntıları ve PCDD/F'ler tarafından kirletilmesi büyük bir çevresel sorun teşkil etmektedir. Tesislerin içerisinde ve civarında cıva serpintisi, grafit anotlarının kullanımından kaynaklanan grafit tortuları ve diğer atıklar çevre kirliliğine neden olmaktadır.

Membran hücreli işlem, cıva ve asbest kullanılmadığı ve daha az enerji tükettiği için ekolojik açıdan, daha eski olan diğer iki işleme nazaran daha avantajlıdır. Bu avantajlarına rağmen,

mevcut klor üretim tesislerinin çoğunun 1970'li yıllarda kurulmuş olması, bu tesislerin ortalama 40-60 yıl hizmet ömrüne sahip olmaları ve üretim kapasitesini artırma gereksinimi duyulmaması nedeniyle Avrupa'da membran hücreli üretime geçiş yavaş bir şekilde gerçekleşmektedir. Bu geçişi hızlandıracak herhangi bir yasal düzenleme de mevcut değildir.

Klor-alkali sektörünün girdilerinin/çıktılarının incelenmesi sırasında klorun üretilmesi, taşınması ve muhafaza edilmesi ile ilgili güvenlik önlemlerinin çok büyük önem taşıdığına da vurgulanması gerekmektedir.

Kullanılabilecek en iyi teknikler (BAT) hakkında yorumlar

Klor-alkali üretiminde membran teknolojisinin uygulanması BAT olarak değerlendirilmektedir. Asbestsiz diyafram teknolojisi de BAT olarak değerlendirilebilmektedir. Klor gazı ve %50 kostik soda üretiminde BAT olarak değerlendirilen toplam enerji tüketimi klorun sıvılaştırılması hariç tutulduğunda bir ton klor için 3000 kW_s (AC), klorun sıvılaştırılması ve buharlaştırılması dahil edildiğinde ise bir ton klor için 3200 kW_s (AC) olur.

Tüm hücreli tesisler

Klor-alkali üretiminde kullanılabilecek en iyi teknikler aşağıda belirtilen önlemleri içermektedir:

- Klor-alkali tesislerinden kaynaklanan çevre, sağlık ve güvenlik risklerinin azaltılması amacı ile yönetim sistemleri kullanılması. Risk seviyesi sıfır değerine doğru düşmelidir. Yönetim sistemleri aşağıda belirtilen hususları içermektedir:
 - Personelin eğitilmesi
 - Önemli tehlikelerin tanımlanması ve değerlendirilmesi
 - Güvenli çalışma talimatları
 - Acil durum planları yapılması, kazaların ve ucuz atlatılan kazaların kaydedilmesi
 - Geri besleme ve deneyimlerden ders alma da dahil olmak üzere sürekli gelişim.
- İşlemin aksaması halinde tesiste üretim durduruluncaya kadar hücre-odasındaki üretimin tamamını soğurabilecek bir klor imha ünitesi tasarımı. Klor soğurma ünitesi acil durumlarda ve/veya tesisin düzgün çalışmadığı durumlarda klor gazı salımını engellemektedir.

Soğurma ünitesi karşılaşılabilecek en kötü durumda bile havaya salınan gazın içerisinde bulunan klor miktarının 5 mg/m³ değerinden daha az olmasını sağlayacak bir tasarıma sahip olmalıdır.

Klor içeren tüm atık gazlar, klor soğurma ünitesine yönlendirilmelidir. Normal çalışma sırasında BAT ile ilgili olarak havaya yapılan klor salımı seviyesi, kısmen sıvılaştırma durumunda 1 mg/m³'ten, tamamen sıvılaştırma durumunda ise 3 mg/m³'ten azdır.

Klor imha ünitesinde hipoklorit, suya sistematik olarak boşaltılmamalıdır.

- Aşağıda belirtilen yöntemler veya eşdeğer yöntemler kullanılarak tüketimin azaltılması/sülfürik asit boşaltımının önlenmesi:
 - Kapalı döngüye sahip buharlaştırıcılar yardımıyla tesis içerisinde yeniden koyultma
 - Artık asidin, işleme suyunun ve atık suların pH derecesini kontrol etmek amacı ile kullanılması
 - Artık asidin bu kalitede aside ihtiyacı olan bir kullanıcıya satılması
 - Artık asidin yeniden koyulaştırılması amacı ile bir sülfürik asit üreticisine gönderilmesi.

Sülfürik asidin tesis içerisinde kapalı döngüye sahip buharlaştırıcılar yardımıyla yeniden koyulaştırılması durumunda, asit tüketimi üretilen bir ton klor başına 0.1 kg'ye düşürülebilmektedir.

- Aşağıda belirtilen yöntemler uygulanarak suya yapılan serbest oksitleyici madde salımlarının azaltılması:
 - Sabit tabanlı katalitik azaltma
 - Kimyasal yöntemlerle azaltma
 - Benzeri performansa sahip diğer yöntemler.

BAT ile ilgili olarak suya yapılan serbest oksitleyici madde salımı seviyesi 10 mg/l değerinden azdır. İmha yöntemi seçilirken çevre üzerindeki etkileri göz önünde bulundurulmalıdır.

- Karbon tetraklorür içermeyen klor sıvılaştırma ve arıtma işlemleri.
- Kaynakların korunması amacı ile kimyasal madde veya yakıt olarak hidrojen kullanılmalıdır.

Membran hücreli tesisler

Membran hücreli tesislerde kullanılacak en iyi yöntemler aşağıda belirtilen önlemleri içermektedir:

- Aşağıda belirtilen yöntemler kullanılarak suya yapılan klorat ve bromat salımlarının azaltılması:
 - Anolitte klorat (ClO_3^-) ve bromat (BrO_3^-) oluşumunu azaltacak asit koşulu sağlanması (pH 1-2)
 - Tuzlu su devresinde kloratın boşaltma işleminden önce arıtılmasını sağlayacak klorat imha işlemi uygulanması.

Anolitin asiditesi, membran hücreli tesislerin tasarım parametrelerinden biridir ve membran hücrenin çalışmasını etkilemeden ayarlanması mümkün değildir. Bu seçenek tercih edilmediği takdirde kloratın boşaltma işleminden önce arıtılması amacı ile bir klorat ayrıştırıcısı kullanılması mümkündür. Tuzlu su devresinde BAT ile ilgili klorat seviyesi 1-5 g/l, bromat seviyesi ise 2-10 g/l'dir (bromat seviyesi tuzun içerisindeki bromür seviyesine bağlıdır).

- Kullanılmış hücre ve contaların uygun bir şekilde atılması.

Cıva hücreli tesisler

Cıva hücreli tesisler için kullanılacak en iyi teknik, membran hücre teknolojisine geçiş olarak değerlendirilmektedir.

Cıva hücreli tesislerin kalan hizmet ömürleri süresince çevreyi bir bütün olarak korumak için gerekli tüm önlemler alınmalıdır. En iyi performansla çalışan cıva hücreli tesislerden havaya, suya ve ürünlere karışan yıllık ortalama cıva miktarı, klor üretim kapasitesine bağlı olarak ton başına 0.2-0.5 g arasındadır. Cıva kayıplarının çoğu işlem sırasında oluşan çeşitli atıklardan kaynaklanmaktadır. Günümüzde ve gelecekte cıva salımlarının azaltılması için gereken önlemler alınmalıdır. Cıva hücreli tesislerin kullanımdan kaldırılması işlemi, kapatma sırasında ve sonrasında çevreye ve insan sağlığına olumsuz etkilerde bulunmayacak şekilde gerçekleştirilmelidir. 1.2 sayılı bölümde cıva hücreli tesislerden yapılan salımların önlenmesi ve/veya azaltılması, atıkların taşınması ve işlenmesi, enerji kullanımı, tesislerin kullanımdan kaldırılması ve membran hücreli teknolojiye geçilmesi ile ilgili teknikler hakkında ayrıntılı bilgiler yer almaktadır.

Asbest içeren diyafram hücreli tesisler

Asbest içeren diyafram hücreli tesisler için kullanılacak en iyi teknikler, membran hücreli teknolojiye geçilmesi ya da enerji kullanımı ölçütleri uygun olduğu takdirde asbest içermeyen diyaframlar kullanılması olarak değerlendirilmektedir.

Asbest içeren diyafram hücreli tesislerin kalan hizmet ömürleri süresince çevreyi bir bütün olarak korumak için gerekli tüm önlemler alınmalıdır. 4.3 sayılı bölümde asbest içeren diyafram hücreli tesislerden yapılan salımların ve atıkların önlenmesi ve/veya azaltılması ve enerji kullanımı ile ilgili teknikler hakkında ayrıntılı bilgiler yer almaktadır.