

Integrált Szennyezés-megelőzés és Csökkentés (IPPC)

**Referencia dokumentum az elérhető legjobb technikákról –
tömörítvény a hazai sajátosságok figyelembe vételével**

Klór-alkáli gyártási technológiák

TARTALOMJEGYZÉK

1	Gyakran alkalmazott rövidítések:	3
2	Az IPPC irányelvek törvényi vonatkozásai és a BAT definíciója	4
3	A jelen dokumentum témaköre	4
4	Általános Információk	6
4.1	A klór-alkáli szektor ipari és gazdasági fejlődése	6
4.2	Az ipar mérete és a klór-alkáli termelés eloszlása Ny-Európában	6
4.3	Alkalmazott fő technológiák	6
4.4	Klórfogyasztás	6
4.5	A nátrium-hidroxid felhasználása	7
4.6	Klór és nátrium-hidroxid: kényes kiegyenlítetttség	7
4.7	A hidrogén felhasználása	7
4.8	A klór-alkáli ipar környezeti vonatkozásai	7
4.9	A „mérleghiány” problémája	7
5	Az alkalmazott technológiák	9
5.1	A higanycellás eljárás	9
5.1.1	A higanykatódos elektrolizáló és a bontócella	9
5.1.2	Az amalgám elbontása	10
5.2	A diafragmacellás eljárás	11
5.2.1	Azbesztmentes diafragma	12
5.2.2	Aktivált katódok	12
6	A membráncellás eljárás	13
6.1	Kiegészítő eljárások	13
6.1.1	A só kezelése	13
6.1.2	A sóoldat tisztítása és újratelítése	14
6.1.3	A klórgáz termelése, tárolása és kezelése	16
6.1.4	A nátronlúg termelése, tárolása és kezelése	18
6.1.5	Hidrogén termelése, tárolása és kezelése	19
7	Fogyasztási adatok és kibocsátási értékek	20
7.1	A létesítmények általános fogyasztása és kibocsátási értékei	20
7.1.1	A termelés bemeneti mennyiségei	21
7.1.2	A termelés kimeneti mennyiségei	22
7.2	A klóralkáli-üzemek történelmi szennyezései	30
7.3	A klóralkáli-üzemek biztonságtechnikai szempontjai	30
8	A legalkalmasabb technológia meghatározásánál figyelembe veendő eljárások	32
8.1	Mindegyik technológiát érintő megállapítások	32
8.1.1	Biztonsági intézkedések	32
8.1.2	A klórabszorpciós egység	36
8.1.3	Fémanódok	37
8.1.4	A hulladék kénsav helyszíni újratöményítése	37
8.1.5	A szabad oxidálószeret tartalmazó hulladékvizek kezelése, beleértve a hipoklorit bontását is	38
8.1.6	Klór cseppfolyósítása és tisztítása szén-tetraklorid nélkül	39
8.2	Higanycellás üzemek	40
8.2.1	A higany-emisszió csökkenésének áttekintése	40
8.2.2	A higanykatódos elektrolizáló átalakítása membráncellás üzemmé	46
8.2.3	Leszerelés	48
8.3	A diafragmacellás üzemek	48
8.3.1	Az azbeszt emissziójának és hulladék mennyiségének csökkentése	48
8.3.2	Azbesztmentes diafragma-anyagok alkalmazása	50
8.3.3	Az azbeszt-diafragmás üzemek átalakítása membrántechnológiássá vagy azbesztmentes diafragmát használó üzemmé	51
8.4	Membráncellás üzemek	51
8.4.1	Nagy teljesítményű membránok	51
9	Az elérhető legjobb technológiák	53
9.1	A technológia kiválasztása	53
9.2	Mindegyik technológiára érvényes megállapítások	53
9.3	Membráncellás üzemek	54
9.4	Higanykatódos üzemek	54

9.5	Diafragma-cellás üzemek	54
10	Újabb fejlesztések	55
10.1	Oxigén-depolarizált katódok módosított membráncellákban	55
10.2	50 %-os lúgoldat termelésére alkalmas membrán	55
10.3	Beépített előkatódos diafragma	55
11	Végső megjegyzések	57

1 Gyakran alkalmazott rövidítések:

EC	= European Council = Európa-Tanács
b.c.	= best case(s) legjobb eset(ekre vonatkozó érték)
BAT	= Best Available Technology legjobb megvalósítható technológia
BOD	= Biological Oxygen Demand BOI = biológiai oxigénigény
COD	= Chemical Oxygen Demand KOI = kémiai oxigénigény
EOX	= Extractable Organic Halogens extrahálható szerves halogénvegyületek
EU	= Európai Unió
IEF	= Information Exchange Forum Információs fórum
IPPC	= Integrated Pollution Prevention and Control a szennyezések integrális megelőzésére és ellenőrzésére (alakult testület)
ODP	= Ozone Depleting Potential ózontartó képesség
PAH	= Polycyclic Aromatic Hydrocarbons policiklusos aromás szénhidrogének
PCDD/PCDF	= Polychlorinated Diphenyl Dioxines/Furanes poliklórozott difenil dioxinok/furánok
PMA	= Polymer Modified Asbestos PMA polimerrel módosított azbeszt
SS	= Suspended Solid szuszpendált szilárd anyag (mennyisége)
STP	= Standard Temperature and Pressure standard állapot (25 °C, 1 bar)
TOC	= Total Organic Carbon teljes szerves szén (mennyisége)
VOC	= Volatile Organic Carbon az illékony szerves szén (mennyisége)
w.c.	= worst case legrosszabb eset(re vonatkozó számítás vagy adat)

2 Az IPPC irányelvek törvényi vonatkozásai és a BAT definíciója

Az alábbi leírás csupán tájékoztató jellegű és elsődleges célja a megértés segítése. Jogi értelemben nem tekinthető hivatkozható szövegnek. Célja, hogy az I. Függelékben felsorolt tevékenységeknél elősegítse a szennyeződések integrált megelőzését és ellenőrzését az adott helyen, országban és környezeti feltételek mellett.

Ezen belül bizonyos ipari létesítmények létrehozását megelőzően bizonyos szabályozó eszközök és műveletek integráns beépítését serkenti, a teljes rendszerre kiterjedő magas színvonalú környezetvédelem érdekében (ld. Általános irányelvek, 3. cikkely)

Magát a BAT-ot az Irányelvek 2(11) cikkelye a következőképpen határozza meg: „Az eljárások módszereinek és kivitelezésének fejlődési fokát tekintve azon leghatékonyabb és legfejlettebb szakaszt jelenti, amely az adott technológia oly irányú gyakorlati alkalmasságát mutatja, amely az emissziós határok megszabásának alapjául szolgálhatnak, azon emissziós határokénak, amelyeket a környezetre, mint egészre gyakorolt hatás és a káros kibocsátások megszüntetése, vagy ha ez gyakorlati okokból nem érhető el, akkor csökkentése céljából állapítanak meg.”

A létesítmény engedélyező kompetens fél az általános irányelveket vegye figyelembe (ld. 3. cikkely, ezen belül pl. a kibocsátási határértékeket, a környezeti jellemzőket, a technológiai mennyiségeket és mértékeket, anélkül, hogy a technológiát megszabná, de a tervezett technológia műszaki paramétereit figyelembe kell venni, földrajzi helyet, a helyi környezeti feltételeket.)

A tagállamok vállalták, hogy a BAT fejlődéséről a megfelelő felet tájékoztatják (ld. 11. cikkely). A megfelelő és szükséges információcsere érdekében a tagállamok megfelelő fórumot (IEF), s ezen belül műszaki munkacsoportokat hoznak létre (ld. a 16(2) cikkelyt).

A jelen dokumentum célja ennek értelmében a BAT jelenlegi állásának megismertetése, referencia információk összegzése, a kibocsátási határértékeknek ehhez való illesztése és széles körben való elfogadtatása, avégett, hogy az engedélyeztetési eljárásokban ezeket mielőbb egységesen alkalmazzák.

3 A jelen dokumentum témaköre

Ez a dokumentum az EU-tagállamok és az ipar képviselői közötti egyeztetés eredményeként, az elérhető legjobb klór-alkáli gyártási technológiákról készült, az EC által az Irányelv 16. cikkely (2) bekezdésének megfelelően közzétett sorozat tagja.

Hacsak azt másképpen nem fogalmazunk, az „Irányelv” megjelölés ebben a dokumentumban a szennyezés integrált megelőzésére és ellenőrzésére vonatkozó 96/61/EC Council Directive-re (Tanácsi Irányelv-re) vonatkozik.

A szerves kémiai nehézipar két rendkívül fontos alapanyagának előteremtéséről van az alábbiakban szó, nevezetesen:

- a klór,
- elsősorban a nátrium-, másodsorban a kálium-hidroxid előállításáról.

Az elektrolízises gyártási folyamat az alábbi lépéseket foglalja magában:

- a só kirakását és tárolását,
- a sólé tisztítását és újratöményítését,
- különféle elektrolitikus folyamatokat,
- a lúgos, maró oldatok koncentrációjának beállításával, tisztításával, tárolásával és kezelésével kapcsolatos műszaki feladatokat,
- a klórgáz hűtésével, szárításával, tisztításával és cseppfolyósításával a tárolást és a szállítást

megelőző műszaki feladatokat,

- a hidrogéngáz hűtésével, tisztításával és komprimálásával a tárolást és a szállítást megelőző műszaki feladatokat,

A levegővel kapcsolatos értékelésben az alábbi szempontok döntő súlyúak:

- fémek és vegyületeik (különös tekintettel a higanyra),
- azbeszt (szuszpendált részecskék, szálak),
- klór és vegyületei,
- poliklórozott dibenzo-dioxinok és poliklórozott dibenzofuránok.

A vízzel kapcsolatos értékelésben az alábbi szempontok döntő súlyúak:

- szerves klórvegyületek és mindazon anyagok, amelyek vizes közegben ilyen vegyületekké képesek átalakulni,
- fémek és vegyületeik (különös tekintettel a higanyra),

Azokat a környezeti és biztonsági szempontokat nem tárgyalja a dokumentum, amelyek nem specifikusan kapcsolódnak a klóralkáli-iparhoz (mint pl. a hűtőrendszerek, csomagolás, tárolás szempontjai stb.).

Bármely klóralkáli-termelő technológiában a klór erős mérgező voltát elsődleges szempont, ezért a dokumentum értékeli

- a biztonságtechnikai eljárásokat,
- a tárolás és kezelés előírásait, továbbá
- a klór szabadba jutásának megelőzésére szolgáló intézkedéseket.

A klóralkáli-iparra vonatkozó alábbi dokumentum tagolása követi az általános felosztást, azaz

1. és 2. fejezet: a klóralkáli-ipar általános jellemzői, jelenleg alkalmazott eljárásai,

3. fejezet: fogyasztás és jelenlegi gyakorlati kibocsátási értékek ismertetése (és értékelése),

4. fejezet: a kibocsátások csökkentését és más olyan technológiákat részletez, amelyek a BAT behatárolására és a BAT alapján kiadható engedélyek legfontosabb feltételeiként jelenhetnek meg.

5. fejezet: olyan eljárások, fogyasztási normák és kibocsátási szintek ismertetése, amelyek általános értelemben a BAT-val összemérhetőek.

4 Általános Információk

4.1 A klór-alkáli szektor ipari és gazdasági fejlődése

Történelmi áttekintés

1800. - elektrokémiai klórgázfejlesztés, Cruickshank

1892. - Megfelelő elektromos generátorok, grafitanódok kerülnek a piacra. Ipari klórtermelés lehetséges.

1885. - Difragmás cella kifejlesztése (Griesheim)

1892. - Higanycellás eljárás (Castner-Keller)

1970. - Membráncellás eljárás (BASF), Grafitanódok helyett aktivált titánanód.

A világ klórtermelésének 95 %-át klóralkáli-folyamattal állítják elő.

A klór alkalmazásának történelme:

1800-as évek: Halványítás, fehérítés,

1940-től: rohamos klórigény, elsősorban a szerves vegyipari alapanyagok (klórozott aromások, klórhidrines eljárás, oldószerek stb.), a PVC iránti igény és a hűtőgépipar (hűtőközegek, szigetelőanyag, PUR-hab gyártás), szervesetlen vegyipar klórvegyületek iránti igénye (mindenekelőtt sósav) miatt.

1990. A termelés növekedése megáll, Ny-Európa: 9 millió t/év (3 md € a klóralkáli-ipar teljes termelési értéke), USA: 11 millió t/év, Japán: 4,2 millió t/év. Világtermelés: 38 millió t/év (1994.), termelési kapacitás: 44 millió t/év (1995.), azaz kb. 86 %-os a kapacitás kihasználtsága.

4.2 Az ipar mérete és a klór-alkáli termelés eloszlása Ny-Európában

A létesítmények mérete általában kisebb, mint az USA-ban. Az ipar eloszlása megfelel a történelmi ipari fejlődésnek és lényegében azonos a nátronlúgot is alkalmazó iparágakéival.

4.3 Alkalmazott fő technológiák

Nyugat-Európában a termelés kb. 55 %-a amalgámos eljárás (2000.).

USA: termelés 75 %-a diafragmás eljárás,

Japán: a termelésnek több, mint 90 %-a membrános eljárás.

Elsősorban nátrium-klorid elektrolízisét végzik, a KCl-elektrolízise sokkal kisebb volumenű.

4.4 Klórfogyasztás

Az alkalmazás fő területei:

- klórozott szerves vegyületek szintézise, a felhasználás kb. 80%-a (VCM = vinil-klór-monomer gyártása PVC szintéziséhez, klórmetánok, foszgén, szerves klórozott oldószerek, intermedierek, segédanyagok stb.)
- szervesetlen felhasználás, a felhasználás kb. 15 %-a (hipokloritok, sósav, fém-kloridok, bróm előállítás)
- közvetlen alkalmazás, a felhasználás kevesebb, mint 4 %-a (vízkezelés, cellulóz- és papíripar)

Szállítása veszélyforrás (ha elkerülhetetlen: csővezetéken, közúton, vasúttal - palackokban és/vagy ballonokban), ezért a felhasználása elsősorban a gyártás helyéhez közel történik. Felhasználási trendje párhuzamosan halad a nátronlúgéval az üzleti helyzetnek megfelelően.

4.5 A nátrium-hidroxid felhasználása

Kezdetben a NaOH a klórgyártás mellékterméke volt. Termelése megfelelt a mólarányoknak: 1 mól NaOH / 0,5 mól Cl₂-gáz = 1,128 tömegarány. Általában 50 %-os oldatban kerül forgalomba, jól eltartható, szállítható (csövön, közúton, vasúton és vízen egyaránt).

Az alkalmazás fő területei:

- szerves és szervetlen vegyületek szintézise,
- fémipar, alumínium/alumínium-oxid gyártása,
- cellulóz- és papíripar,
- textilipar,
- szappan-, felületaktív anyagok gyártása,
- vízkezelés,
- fogyasztási cikkek.

4.6 Klór és nátrium-hidroxid: kényes kiegyenlítetttség

A két termék előállítása szorosan kapcsolódik egymáshoz, ugyanakkor végső felhasználásuk nagyon különböző. Ennélfogva a piaci igények kiegyenlítetlen volta miatt egyszer az egyik, másszor a másik keresettebb: az egyik iránti kereslet a másik eladási lehetőségeit rontja a túlkínálat következtében fellépő áresés miatt (pl. a nátronlúg ára rövid időn belül 20-30 \$/t-ról 300 \$/t-ra emelkedett (Euro Chlor Report, 1997.).

A klór és a marónátron legnagyobb exportőrje az USA, Európában a klórigény és a termelés egyensúlyban van, a korábbi marónátron export importra fordult. Ausztrália (alumíniumércék feldolgozása) nettó importőr, Délkelet-Ázsia mindkettőt importálja.

4.7 A hidrogén felhasználása

1 t klór előállításakor általában 28 kg hidrogén is keletkezik (1 : 1 mólarányban). Többnyire a helyszínen fűtőanyagként hasznosítják, de felhasználható nagy tisztaságú ammónia, metanol, sósav, hidrogén-peroxid szintézisében is.

4.8 A klór-alkáli ipar környezeti vonatkozásai

A környezeti vonatkozások nagyon függenek az alkalmazott technológiától, a beérkező só tisztaságától és a termékektől megkívánt minőségtől. Általános jellemzők:

- Igen sok elektromos energiát használ fel, ezért itt az elektromos energiát nyersanyagnak kell tekinteni.
- A higanycellás és diafragma-cellás létesítmények a talajt és élővizeket higannyal és PCDD/azbeszttel szennyezték nagymértékben,
- A higanycellás létesítményekből hosszú időn át jutott ki levegőbe, vízbe, termékekbe és hulladékként higany, amely dimetil-higannyá metabolizálódva a táplálékláncba jutott.
- A higanyszennyezés fő forrása a gyártási hulladékok, számottevő az elfolyó víz.
- Az idők folyamán lerakott higanyos hulladékok veszélyeztetik a talajt.
- A higany az alkalmazás helyén a berendezésekbe, anyagokba is diffundálhat, felszívódhat, amalgámózódhat.

4.9 A „mérleghiány” problémája

Az éves anyagmérleg higanyra nem nulla. Az évente kibocsátott higany mennyiség:

A klór-alkáli létesítményekből a levegőbe 1990-ben a világban	18,4 t
Széntüzelésű erőművekből levegőbe	90,5 t
Veszélyes/háztartási hulladékegetőkből és a cementiparból	37,7 t

Európában a klóralkáli-üzemek teljes emissziója 1998-ban 9,5 t, amely abból adódik, hogy létesítménytől függően 1 t megtermelt klórgázra 0,2-3,0 g kibocsátott higany jut.

5 Az alkalmazott technológiák

A klóralkáli ipar klórt és lúgot (nátrium- vagy ritkábban, Európában kb. 3 %-ban kálium-hidroxid oldatot) termel egymás mellett, legtöbbször megfelelő vizes sóoldat elektrolitikus bontásával. Ezekkel együtt hidrogén is keletkezik.

A leggyakrabban alkalmazott három eljárást az 1.3. fejezetben neveztük meg. Ezek mindegyike számos lépésből áll és elsősorban abban különböznek, hogy miként szeparálják a fejlesztett klórgázt katódon közvetlenül, vagy közvetve keletkező lúgtól és/vagy hidrogéntől.

Az alapfolyamatok nátrium-klorid oldat elektrolízisének:

- Az anódon a kloridionok klórgázzá oxidálódnak.
- A katódon:
 - Higanykatódos eljárás során nátrium-amalgám keletkezik, majd egy bontókádban hidrogéngáz és OH⁻-ionok képződnek.
 - A membrán- és a diaframacellás eljárásnál a vízből végeredményben H₂ és OH⁻-ionok keletkeznek a katódnál.

A három elektrolízises eljárás fő jellemzőit a 2.1. táblázatban foglaltuk össze.

5.1 A higanycellás eljárás

A technológiában két cellát alkalmaznak, a primer elektrolizáló (vagy sóleves) cellát és a bontókamrát.

Az *elektrolizáló cellába* tisztított, kb. telített, 25 %-os nátrium-klorid oldat lép be a vízszintestől nagyon kismértékben eltérő kádba, ahol párhuzamosan áramlik a kád alján vékony rétegben folyó higanyréteggel. A higanykatódhoz igen közel függenek az anódok. Egyenáram hatására itt klórgáz fejlődik, amelyet általában még tisztítanak, a katódon, azaz a higanyon kiváló fém nátrium pedig azonnal amalgamozódik. A folyékony amalgám nátriumtartalma 0,2-0,4 % lesz, mire a kádból a bontócellába kerül.

A *bontócellában* (a „szeparáló reaktorban”, leggyakrabban grafit) katalizátor jelenlétében a nátrium-amalgám vízzel hidrogéngázzá és nátrium-hidroxid oldattá reagál. A nátriummentes higanyt az elektrolizáló kádba visszavezetik. A keletkező NaOH oldat általában 50 %-os, (maximálisan 73 %-t értek el eddig). A bontócellát úgy lehet tekinteni, mint egy rövidrezárt elektrolizáló kádat, amelyben a grafitkatalizátor a katód, a nátrium-amalgám az anód.

Az elektrolizáló cellából elfolyó anolit sótartalma 21-22%. Nagyobb mértékű csökkentés a sólé vezetőképességének csökkenése miatt gazdaságtalan lenne. A klórral telített oldat egészét vagy egy részét klórmentesítik. A sólé egy részét elengedik, mivel a zárt körfolyamatban a nem reagáló anyagok (főleg szulfátok) feldúsulhatnak, majd a maradékot telítik és friss sólével keverik.

A higanykatód nyomelem-szennyeződései (pl. vanádium) miatt a primer elektrolízis során hidrogén is fejlődik. 4 tf % felett a hidrogén klórral és levegővel egyaránt durranógázt alkot.

5.1.1 A higanykatódos elektrolizáló és a bontócella

A cella egy 1-2,5 m széles, 10-25 m hosszú (30 m²-nél nagyobb felületű), kis lejtésű acélvályú, amelynek oldalait nem vezető, korróziónak ellenálló anyag borítja. A felület egyenetlenségei a higanyfilm szétterülését rontják. A megtörő és lelassuló higanyfilmből az acéllal érintkező helyen nátrium-hidroxid és hidrogén szabadul fel, klórdurranógáz képződhet.

Az anód anyaga általánosan grafit volt, az 1960-as évek végére Nyugat-Európában a ruténium-dioxiddal és titán-dioxiddal bevont titánanódok terjedtek el, amelyekkel az elektromos energia-igényt kb. 10 %-kal lehetett csökkenteni, továbbá az elektródok élettartama is megnőtt.

Fejlesztések:

- Technológiai paraméterek optimalizálása (cellaméret, cellák száma, optimális áramsűrűség az elektromos áram ára és az amortizációs költségek függvényében).
- Az anód geometriájának változtatása a gáz kibocsátásának szabadabbá tétele és az ohmikus ellenállás csökkentése érdekében
- A sólé homogenitásának javítása az anódbevonatok élettartamának növelése érdekében.

Az elektrolizáló cellák végeihez végrekeszek csatlakoznak: a bennük lévő kamrában gyűlik össze a klórgáz, az alul lévő torlaszok elkülönítik a sólé és a higany áramlását, a higanyt a mosóba irányítják és ugyancsak itt távolítható el a szennyeződések miatt képződő „higanyvaj” a higany felszínéről.

A cellák a padlózattól el vannak szigetelve, a cellák egy részét elektromosan sorba kötik. Az egyes cellákat karbantartás, meghibásodás esetén átkötéssel kiiktatják.

A cellák működési hőmérséklete kb. 70 °C, mivel a sólé vezetőképessége és a higany folyékonysága ekkor a szobahőmérsékleténél jobb. Az üzemi hőfokot gőzzel végzett előmelegítéssel érik el, a hőtartásban szerepet kap az ohmikus hő is.

A bontócella 90-130 °C-on működik, amely a bejutó meleg amalgám és a lejátszódó kémiai reakció hője hatására áll be.

5.1.2 Az amalgám elbontása

Az 1960. óta vertikális, korábban horizontális elrendezésű ipari bontócellák az elektrolizáló kádak végén vannak és lényegében rövidez zárt galvánelemek. A legáltalánosabban az egyik, katalizátorként működő elektród vas, nikkel, kobalt, molibdén-karbid, wolfram-karbid valamelyikével aktivált grafit.

A higanykatódos eljárás előnye a diafragmás ill. a membrános eljárással szemben az, hogy a termelt klórgáz jóformán alig tartalmaz oxigént és a marónátron oldat 50 %-nál is töményebb lehet. Ugyanakkor a higanykatódos eljárásnál magasabb a feszültség, azaz nagyobb az elektromos energia igénye (ha a többi módszerrel gyártott hígabb nátrium-hidroxid oldatok esetleges betöményítésének energiaigényét nem vesszük figyelembe). A módszerhez tiszta sóoldatra van szükség, a fémszennyeződés határértéke nagyon kicsi a hidrogénfejlődés, azaz a robbanás veszélyének csökkentése miatt. A higanykatódos eljárásnál óhatatlan veszélyforrás a higany környezetbe jutása.

2.1. táblázat: Az elektrolízissel működő klóralkáli-technológiák összehasonlítása

Eljárások→ Szempontok ↓	higanykatódos	diafragmás	membráncellás
a lúg minősége	Jó minőség, NaCl tartalom 30 ppm alatti 5-150 µg Hg/l (kezelés előtt a Hg szintje 2,5-25 mg/l)	1,0-1,5 % NaCl (w/w), (a művelet előtt a NaCl tartalom kb.18 %) 0,1 % NaClO ₃ , néhány alkalmazási területre nem megfelelő	jó minőségű, 50 ppm-nél kisebb a NaCl-tartalom
a lúg koncentrációja	50 %	12 %, de 50 %-ra való töményítésre van szükség egyes felhasználási területeken	33 %, de 50 %-ra való töményítésre van szükség egyes felhasználási területeken
a klór minősége	Kis mennyiségben (0,1 % alatt) tartalmaz oxigént és hidrogént	oxigéntartalom 1,5-2,5 % között	oxigéntartalom 0,5-2,0% közötti, attól függően, hogy savanyított-e az elektrolit
visszatáplált sólével szembeni követelmények	valamekkora tisztítás szükséges, de ez a só vagy a sólé tisztaságának függvénye	valamekkora tisztítás szükséges, de ez a só vagy a sólé tisztaságának függvénye	nagy tisztaságú sólé szükséges, mivel a szennyezők a membrán átjárhatóságát lerontják
az elektromos terhelés változtat- hatósága	az elektromos terhelhetőség jól változtatható, egészen a kapacitás 30 %-ig csökkenthető, ami egyes európai országokban fontos	az elektromos terhelés és a sóáramlás csak kismértékben változtatható a diafragma áteresztőképességének megtartása miatt	az elektromos terhelhetőség a higanycellás módszerénél kevésbé befolyásolja a termék minőségét (a tervezett terheléstől függően 40-60 %- os lehet), alacsonyabb terhelésnél a hatásfokot is.

5.2 A diaframacellás eljárás

A diaframacellás eljárásban egyetlen cellában megy végbe az elektrolízis. Az anód- és a katódteret krizotil-azbesztes diafragma választja el egymástól. Ez akadályozza meg, hogy a kioxidálódott klór a kiredukálódott hidrogénnel klórdurranógázzá keveredhessen és/vagy a keletkezett lúgos sóoldattal nátrium-hipokloritot alkosson, amelyből azután nátrium-klorát is képződhet. A tisztított sólevet az anódtérbe táplálják, ahonnan átszivárog a katódtérbe. Az átszivárgás az anódtérben lévő folyadékszint magasságával szabályozható. Ez kényes művelet: erős áramlás gátolja a hidroxil-ionok anódtérbe jutását, ez rontaná az áramkihasználást, viszont a nátronlúg koncentrációja ebben az esetben kisebb lesz az elfolyó oldatban, a katolitban.

A diaframacellás eljárás során a telített, kb. 25 %-os sóoldat sótartalmának kb. fele elbomlik. Az átfolyó áram az elektrolit hőmérsékletét 80-99 °C-ra emeli.

A grafitanódos cellákban a diafragma élettartama a grafitzemcsék okozta eltömődés miatt 90-100 nap volt. Ma már a fémánód használata általános, a diafragma élettartama több, mint egy év. Az 1970-es évekre a tiszta azbeszt diafragmák helyett már a 25 % fluorokarbon-szálat tartalmazó („modifikált”) azbeszt-diafragmákat alkalmazzák. Ezzel egyrészt az azbesztdiafragma maga is tartósabbá vált és ugyanakkor átmeneti ellenállása is csökkent.

Az elektrolizáló cella kialakítása lehet ún. „monopoláros”, amelyben az anód és a katód elrendezése párhuzamos. Ennél minden cella ugyanazt a 3-4 V feszültséget kapja, egy körbe max. 200 cellát kötnek. Az ún. „bipoláros” kialakítású cella-egységekben az egyik cella anódja közvetlenül kapcsolódik a másik cella katódjához, ezzel csökkentve a cella közötti feszültségesét.

Az elfolyó oldatban kb. 11% nátronlúg és 18% nátrium-klorid van. Ezt az oldatot kb. 50% NaOH-ra bepárolva a sótartalom 1,0-1,5 %-ra csökken. A kivált só nagyon tiszta és vagy újra sólé készítésére használják, vagy újabban jó minősége miatt eladják, s inkább több nyers sót használnak föl.

A klórban lévő kis koncentrációjú oxigén a víznek és a klórnak vízzel való reakciójából keletkező hipoklórossav elektrolitikus bontásából származik.

A katolítban magnézium- és kalcium-hidroxid válhat ki, s emiatt szintén eltömődhet a diafragma. A sóléhez gyakran adnak sósavat, hogy a CO₂-t eltávolítsák. Az anódtérbe juttatott sóléhez adagolva a sósavat a hidroxil-ionok visszavándorlását gátolja és visszaszorítja a hipoklórossav képződését.

A diaframacellás eljárás előnyei:

- a higanykatódosénál alacsonyabb az üzemi feszültsége,
- a membráncellásénál kevésbé tiszta sólével is működtethető.

Ha a folyamatban azbesztes diafragmát alkalmaznak, óhatatlan veszélyforrás az azbeszt környezetbe jutása.

5.2.1 Azbesztmentes diafragma

Az 1980-as években az azbeszt megkerülését célzó kísérletek az azbesztmentes, főleg PTFE („teflon”) alapú fluorokarbon polimerekből készült diafragmát eredményezték. A membrán töltőanyaga más és a hidrofil tulajdonságai miatt felületét kezelni kell.

5.2.2 Aktivált katódok

A katódbevonatok célja főleg a cella fogyasztásának csökkentése. Ugyanakkor robusztusnak is kell lennie, mert a katódrácsról a diafragmát erős vízszugárral távolítják el. Az iparban egy „integrált előkatód” egység használata terjedt el, amely energiatakarékos és a diafragma élettartamára is kedvező hatású.

6 A membráncellás eljárás

1970-ben kifejlesztették az első ioncserélő membránokat. Japán a Minamata-szindróma néven elhíresült, nem klóralkáli-eredetű higanyszennyezés miatt is először alkalmazta az új technológiát. Az 1987. óta épített új létesítmények csaknem mindegyike ezzel a technológiával dolgozik. A technológia gyorsabb térhódítását a meglévő berendezések hosszú élettartama és a magas beruházási költség gátolja.

Ebben a folyamatban az anódot és a katódot vizet át nem eresztő, de az ionokat vezető membrán választja el egymástól. A sólé az anódtéren keresztül folyik, ahol a kloridionok klórgázzá oxidálódnak. A nátriumionok a membránon keresztül vándorolva a katódtérbe jutnak, amely nátrium-hidroxid oldatot tartalmaz. A katolithoz folyamatosan ionmentesített vizet adagolnak, amely redukációs folyamatban hidrogéngázzá és hidroxidionokra hidrolizál. Az oldatot folyamatosan cirkuláltatják és mintegy 32-35 %-os töménységű lúgoldatot engednek le belőle. A membrán megakadályozza a kloridionok átvándorlását, így tehát a membráncellás eljárással nyert nátrium-hidroxid oldat sómentes.

A használt anódfolyadékot újra telítik sóval. Amennyiben 50 %-os lúgoldatra van szükség, a terméket gőzfűtést használva bepárolják.

A membráncellák katódjának anyaga rozsdamentes acél vagy nikkell. Gyakran bevonattal látják el, ami növeli az élettartamukat és a felületüket, és ugyanakkor a túlfeszültséget is csökkenti. A bevonat lehet Ni-S, Ni-Al, Ni-NiO keverék, továbbá a nikkell- és a platinacsoport fémek keverékei. Az anód valamilyen fém.

A membrán anyaga általában egy-, leggyakrabban két-, vagy háromrétegű perfluorozott polimer. A kétrétegű kivitelben a katódos oldal felőli réteg szubsztituált karboxilcsoportokat, míg az anód felőli szubsztituált szulfonsavcsoportokat tartalmaz. A mechanikai szilárdság fokozása végett PTFE-szálakkal erősítik a membránt. Átlagos gazdaságos élettartamuk 3 év.

A membráncellás eljárás előnye, hogy nagyon tiszta a gyártott lúgoldat, legkisebb az elektromos energiaigénye és a gyártáshoz nem szükséges erősen mérgező anyag, mint amilyen a higany és az azbeszt. Hátránya, hogy a lúgoldatot szükség esetén be kell párolni, a klórgázból az oxigént kell eltávolítani, továbbá a belépő lúgoldatnak nagyon tisztának kell lennie és ez növeli a költségeket (ld. a sólé tisztítását taglaló fejezetet).

A diafragmás eljárással azonosan a membráncellák kialakítása is lehet „mono-„ vagy „bipoláros”. A bipoláros cellák közötti feszültségesés kisebb, de az egy körbe kötött cellák száma korlátozott. (A monopoláros cellákban egy tonna klórra jutó energiavesztés 150 kWh, bipoláros cellák esetén ez 30 kWh.)

6.1 Kiegészítő eljárások

6.1.1 A só kezelése

A higanykatódos és a membráncellás eljárásban általában szilárd sóból készített telített sólevet használnak. Ha kézenfekvő, természetes sóoldatot is alkalmaznak közvetlenül, de ebben az esetben nem recirkuláltatják.

A sóoldatot általában sónak vízben, vagy a higanykatódos és a membráncellás eljárásból származó kimerített sóleben való oldásával állítják elő. A só lehet kősó, vagy természetes oldatból napenergiával vagy vákuumos bepárlással finomított só.

A bányasót tető alatt kell tárolni, a nagytisztaságú finomított só tárolása természetesen gondosabb.

6.1.2 A sóoldat tisztítása és újratelítése

6.1.2.1 A sóoldat tisztítása

A sólé tisztítása a higanykatódos és a diafragma-cellás eljárásnál egyszeres, a membráncellásnál két lépésben történik. Ebben a lépésben az elektrolitikus és/vagy a diffúziós folyamatot zavaró anyagokat (a szulfát-, Ca^{2+} -, Mg^{2+} -, Ba^{2+} -ionokat és egyéb fém(ionokat)) távolítják el. A tisztítás fokától függ természetesen a művelet bonyolultsága.

6.1.2.1.1 Elsődleges tisztítás

6.1.2.1.1.1 Csapadékképzés

Nátrium-karbonáttal a kalcium-, a magnézium-, egyéb fémek (Fe, Ti, Mo, Ni, Cr, V, W) ionjai karbonátos vagy hidroxidos csapadékká – pl. kalcium-karbonáttá, magnézium-hidroxiddá alakíthatók. A tisztítási eljárást egyszerűsítheti, ha sikerül a beszállítási előírásokban rögzíteni a megfelelő követelményeket. A nátrium-szulfát koncentrációját kalcium-klorid vagy bárium-sók hozzáadásával (CaSO_4 vagy BaSO_4 csapadék képzésével) lehet csökkenteni. A bárium-szulfát lecsapása a kalcium-karbonáttal és a magnézium-hidroxidtal egyszerre, egy edényben végrehajtható, míg a kalcium-szulfát elkülönítve választható le.

6.1.2.1.1.2 Szűrés

A csapadékba vitt szennyeződések ülepítéssel, szűréssel vagy a kettő kombinációjával különíthetjük el. A szilárd, elhelyezendő maradék 50-60 % (esetleg 60-80 %) szárazanyag-tartalmú.

A tisztított sólé koncentrációja ideális esetben:

Ca: < 2 mg/l;

Mg: < 1 mg/l;

SO_4 : < 5 g/l;

6.1.2.1.1.3 Másodlagos tisztítás: membráncellás körfolyamat

A membráncellás technológiánál a csapadékos módszerrel elérhető tisztaság még nem elegendő, a kalcium és a magnézium mennyiségét még jobban kell csökkenteni a membrán hatékony működésének biztosítása végett.

A második tisztítási lépés esetlegesen egy hatékony szűrésből (zsákos, lapos vagy keretes szűrőpréssel) és mindenképpen egy további, ioncserélővel (az alkáli földfémek arányát ppb-s mértékre leszorító) lágyítási műveletből áll. A kívánt tisztaság attól is függ, hogy magas vagy alacsony áramsűrűségű elektrolízist hajtanak-e végre. A követelményeket a 2.2. táblázat tartalmazza.

A kelátkomplexekeket képező ioncserélő nagytisztaságú sósavval és nátrium-hidroxiddal regenerálható.

<i>Általános táblázat</i>					
Szennyező	egység	felső korlát	feltétel	következmény	Megjegyzés
Ca + Mg	ppb	20		Ca: CE, Mg: V	
Sr	ppm	0,04	($\text{SiO}_2=10\text{ppm}$)	CE	A Sr és a SiO_2 valószínűleg koprecipitálódik a membránon belül (szinergikus hatás) 0,04 ppm-nél kevesebb Sr kelátképző ioncserélővel könnyen elérhető. Ha a $\text{SiO}_2 < 1$ ppm, akkor az Sr aránya max. 0,1 ppm is lehet.
SiO_2	ppm	10		CE	

Szennyező	egység	felső korlát	feltétel	következmény	Megjegyzés
Ca + Mg	ppb	20		Ca: CE, Mg: V	
Ba	ppm	0,5 0,05	(jód = 0,2) (jód = 0,5)	CE, (V)	A Ba és a I valószínűleg koprecipitálódik a membránon belül (szinergetikus hatás) Ha a SO ₄ -tartalom 6 g/l, akkor a Ba aránya max. 0,05 ppm lehet.
Jód	ppm	0,5 0,2	(Ba = 0,05) (Ba = 0,5)	CE	A jód bányasóból és/vagy mélyrétegi vözből származik. Napbepárlással kinyert sót és normál felszíni vizet használva a jódtartalom max. 0,1 ppm.
Fe	ppm	1		V	
Ni	ppm	0,01		V	
nehézfémek	ppm	0,1			
Al	ppm	0,1		CE,(V)	
SO ₄ ²⁻	g/l	6		CE	Vizsgáljuk annak lehetőségét, hogy a felső határ 8 g/l legyen.
ClO ₃ ⁻	g/l	20		CE	

Kiegészítő táblázat a szigorú előírásokkal működtetett létesítmények számára

Szennyező	egység	felső korlát	feltétel	következmény	Megjegyzés
Mn	ppm	0,1			egyres üzemekben a határérték 0,05 ppm a lúgot felhasználó igénye miatt
Cr	ppm	1			többnyire a felhasználó igénye miatt
Cu	ppm	0,01			többnyire a felhasználó igénye miatt
Hg	ppm	10			többnyire a felhasználó igénye és a katód károsodásának veszélye miatt
F	ppm	0,5			
SS	ppm	1			lebegő szilárd anyag (SS = Suspended Solid)
TOC	ppm	1			Teljes szerves széntartalom (TOC = Total Organic Carbon)

CE: csökkenhet az áramkihasználás mértéke

V: növekedhet a cellafeszültség

2.2. táblázat: 4 kA/m² maximális áramsűrűséggel működtetett membráncellás eljárásban alkalmazott sóoldat jellemzői (példa) – (Asahi Glass Co.)

6.1.2.1.4 A nitrogén-triklorid mennyiségének szabályozása

A sólében esetleg előforduló ammónia és/vagy szerves nitrogénvegyületekből nitrogén-triklorid képződhet. Ha ez folyékony állapotban összegyűlik a leeresztőben, robbanást okozhat. A kősóban, természetes sólében, természetes felszíni vizekben változó mennyiségű ammónium- és/vagy nitrát-nitrogén fordulhat elő, viszont a recirkuláltatott sólét vákuumbepárolt sóval telítve, alacsony lesz a NCl₃ szintje. pH=8,5 érték feletti klórozással vagy a sólé hipokloritos kezelésével az ammóniasó-szennyezés nagy része elbontható.

A klórozás után képződött NCl₃ eltávolítására alkalmazott módszereket a 4.1.6. fejezetben ismertetjük.

6.1.2.2 A sóoldat újratelítése és klórmentesítése

A higanykatódos és a membráncellás eljárás általában a sólevet recirkuláltatja és újratelíti. A

diafragmás eljárásnál néhány termelőegység sólére nézve egymenetű, míg a többi egység a lúg bepárlásánál kivált sót hasznosítja.

A recirkuláltató egységben az elektrolizálóból kilépő sóoldatot először is klórmentesítik, mégpedig:

- a higanykatódos eljárásnál részlegesen (a megmaradt aktív klór a sólében segíti a higanyt ionos formában tartani, tehát a tisztítás során keletkezett iszapban csökken a mennyisége),
- a membráncellás eljárásnál teljes mértékben (az aktív klór az ioncserélő gyantát roncsolhatja a második tisztítási lépésben),

Az oldott klór nagy része kinyerhető, ha a sólevet egy levegővel átfűjtött oszlopon vezetik keresztül, vagy vákuumba porlasztják. Ilyen klórmentesítésre a diafragmacellás rendszerben nincs szükség, mivel a nátronlúgos oldatba klór nem juthat, s így ott hipoklorit illetve klorát sem képződhet.

A membráncellás eljárásnál a klór eltávolítását az első lépésben sósav hozzáadásával segítik (pH=2-2,5), majd a következő lépésben a klórt például aktív szén kezeléssel, vagy redukálószer (pl. szulfit) hozzáadásával teljesen eltávolítják.

Ha az oldat telítését nem tiszta sóval végzik (a teljes sólé elsődleges tisztítását követően), akkor a pH-t nátronlúggal lúgosra állítják be, hogy a sóban lévő szennyeződések beoldódását csökkentsék. A telített sóoldat 310-315 g/l koncentrációjú.

Az elektrolizálóba jutó sóoldat pH-ját sósavval 4-re állítják be, hogy az anódok bevonatát védjék, a klorát képződése lassú, továbbá a klórgáz oxigéntartalma alacsony legyen. Sósav hozzáadásakor a sóoldatban lévő (bi)karbonátokból szén-dioxid gáz fejlődik.

6.1.3 A klórgáz termelése, tárolása és kezelése

Az elektrolizálóból távozó nedves gáz kb. 80-90 °C-os, amelyből száraz és hideg gázt állítanak elő. Sóléghordalékot, N₂-t, O₂-t, H₂-t, CO₂-t és nyomokban klórozott szénhidrogén szennyeződést tartalmaz. Az elektrolizáló általában atmoszférikus nyomáson működnek, az anód- és a katódter között néhány ezred bar nyomáskülönbség van.

Az alábbi műveletek eszközeinek szerkezeti anyaga kiválasztásánál figyelemmel kell lennünk arra, hogy az adott lépésben kezelendő klórgáz nedves-e vagy száraz, folyadék-e vagy gáz, mekkora a művelet hőmérséklete és nyomása. Kerülendő minden olyan (kenő- és tömítő) anyag, amely a klórral reagálhat (pl. komprimálásnál és/vagy cseppfolyósításnál).

6.1.3.1 Hűtés

A klórgázt előkomprimálják, majd vízzel és/vagy hűtött vízzel egy vagy két lépésben lehűtik, de csak néhány fokkal 10 °C fölötti hőmérsékletig, mivel a kondenzálódó vízzel szilárd klórhidrát képződhet alacsonyabb hőmérsékleten. A hűtés történhet:

- titánból készült (cső-a-csőben) hőcserélővel közvetetten. A kondenzátumot a higanykatódos eljárásnál visszatáplálják a sólébe, diafragmás eljárásnál vákuumba porlasztással klórmentesítik. Ez az eljárás csökkenti a kondenzáltatandó vagy adszorbeálható maradék klór, illetve az elhelyezendő klórral telített víz mennyiségét.
- közvetlenül, egy vagy két ellenáramú töltött oszlopban vízzel és/vagy hűtött vízzel közvetlenül érintkezve. Ennek a módszernek jobb a kitermelése és a termikus hatékonysága. A hűtővíz ammóniamentes legyen a robbanékony nitrogén-triklorid képződésének elkerülése miatt.
- Zártkörű közvetlen hűtés a két módszer előnyeit kombinálja: titán hűtőfelületeken recirkuláltot, klórmentesített és lehűtött víz a klórgázt közvetlenül hűti egy hűtőtoronyban.

A primer hűtés után speciális szűrőkkel vagy elektrosztatikus leválasztókkal eltávolítják a gázból a víz- és a sólé cseppcskéit.

6.1.3.2 Szárítás

A hűtőből kikerült klórgáz 1-3 % vizet tartalmaz, vígőzre telített. A korrózió csökkentése és a

hidrátképződés elkerülése miatt ezt el kell távolítani. A szárítást általában töltött oszlopokban ellenáramú tömény kénsavval végzik (a kilépő gázban a víztartalom < 20 ppm). A szárítás után a kisodródó kénsavcseppeket is leválasztják. A szárító sav kezelhető hulladékként vagy kezelés után újra felhasználható. (Pl. levegőztetési klórmentesítés, esetleges betöményítés után eladható termék, vagy felhasználható szennyvízkezelésben).

6.1.3.3 Komprimálás

A szárított klórgázban folyékony klórral végzett mosással vagy UV-fénnyel besugározva a nitrogén-triklorid koncentrációja csökkenthető, s ezután komprimálható:

- kénsavas folyadékgyűrűs szivattyúval kis nyomáson (kb. 4 bar),
- egy- vagy többfokozatú centrifugál kompresszorral (5 bar-nál nagyobb nyomásra),
- dugattyús kompresszorral (>11 bar),
- csavarkompresszorral (különbféle nyomásokra).

A kompressziós hőt több fokozatú berendezésnél a fokozatok közé iktatott hűtőkkel eltávolítják. A kompresszorok hangszigeteltek (zajvédelem), tömitéseik nyomás-szabályozott lefújó berendezésre csatlakoznak.

A klórgáz hőmérséklete a komprimálás során sem érheti el azt a hőfokot, amikor spontánul és szabályozhatatlanul reagálni kezd a vassal (kb. 120 °C).

6.1.3.4 Cseppfolyósítás

A cseppfolyósítás hőmérséklete és nyomása kapcsolódó mennyiségek, ezért például 18 °C/7-12 bar vagy akár -35 °C/1 bar körülmények mellett is végezhető. A művelet körülményei határozzák meg a hűtőközeget és a biztonsági intézkedéseket. Az első esetben a hűtés történhet akár vízzel is, alacsonyabb hőmérsékleten azonban közvetett hűtőközegeket (HCFC-k, HFC-k, ammónia) alkalmazunk, vagy cseppfolyós klórral közvetlenül hűthetünk. A cseppfolyósítás gyakorlati hőmérséklete a kompresszió függvénye is: nagymértékű komprimálásnál lehetséges a vizes közvetett hűtés, azonban az atmoszférikusnál nagyobb nyomás miatt a művelet veszélyesebb is.

Figyelembe kell venni, hogy a hidrogén a maradékgázban feldúsul, a koncentrációja nem érheti el az alsó robbanási határt. Ugyanakkor más gáz (pl. szén-dioxid) éppen az alacsony hőmérsékletű folyékony klórban oldódik jobban, s ott dúsulhat fel.

6.1.3.5 Kezelés és tárolás

A folyékony klórt szobahőmérsékleten vagy hűtve tárolják. A felhasználás a tároláshoz közel ajánlott. Közúti vagy vasúti szállítása nagyfokú elővigyázatosságot, speciális eszközöket és intézkedéseket követel a rendkívül mérgező/roncsoló tulajdonsága miatt.

6.1.3.6 A szennyezések kezelése

Az elektrolízisből származó klórgáz lehetséges szennyezői: N₂, O₂, H₂ (ezek a gázfázisban maradnak), CO₂, NCl₃, Br₂ és halogénezett szénhidrogének (jól oldódnak a cseppfolyós klórban). Nyomokban előfordulhat kénsav, vas(III)-szulfát, vas(III)-klorid és/vagy szén-tetraklorid is a szárítás és cseppfolyósítás utáni gázfázisban.

A következő szennyezőkre különös gondot kell fordítani:

6.1.3.6.1 Víz

A titán és a tantál kivételével a nedves klór valamennyi fémeket megtámadja. A titán viszont csakis nedves klórral tartható el, mert száraz klórgázban meggyullad.

6.1.3.6.2 *Hidrogén*

Mindegyik technológiában keletkezik melléktermékként, alsó robbanási határa 4 tf % (levegőben és klórgázban egyaránt). A reakciót fény, sűrűlási hő vagy a gáz expandálásakor szabaddá váló (elektrosztatikus) energia is beindíthatja.

6.1.3.6.3 *Nitrogén-triklorid*

A sólében esetlegesen lévő 1 ppm NH_3 azt okozhatja, hogy a NCl_3 koncentrációja a folyékony klórban 50 ppm-nél nagyobb lehet. Ha koncentrációja 3 (w/w)% fölé növekszik, erősen exoterm és heves bomlási reakció indulhat be. Mivel a NCl_3 forráspontja magasabb, mint a folyékony klóré, a klór cseppfolyósítása (és elpárolgása) során feldúsulhat a folyadékfázisban.

A NCl_3 eltávolítására szolgáló módszereket a 4.1.6. fejezetben ismertetjük.

6.1.3.6.4 *Bróm*

A bróm mennyisége a felhasznált só minőségétől függ. Kálium-klorid elektrolízisével nyert klórgázban nagyobb a koncentrációja. A szerkezeti anyagok korrózióját a vízhez hasonlóan gyorsítja.

6.1.3.6.5 *Nem kondenzálódó gázok (CO_2 , O_2 , N_2 , H_2)*

Ezeknek a gázoknak a koncentrációja a cseppfolyósítás után a gázfázisban megnövekszik.

6.1.3.6.5.1 *Hígítás levegővel és gyenge NaOCl gyártása*

A levegővel való hígítás elsősorban a hidrogén koncentrációjának az alsó robbanási határ alatt való tartását szolgálja. Ezáltal a klórgáz nagyobb hányada válik cseppfolyósíthatóvá. Az úgynevezett véggázokat lefúvatják, a klórt elbontják vagy elnyeletik (pl. nátronlúgban).

6.1.3.6.5.2 *Sósav gyártása*

A hígítás helyett a gázhalmazállapotú klórban feldúsuló hidrogén úgy is eltávolítható, hogy egy oszlopban a klórral sósavgázzá reagáltatjuk. Így a klórgáz tovább cseppfolyósítható. A valamennyi klórt tartalmazó véggázok egy sósavkinyerő egységen haladnak át. Ez az eljárás akkor előnyös, ha a sósav eladható, vagy (pl. FeCl_3 gyártására) felhasználható.

6.1.3.7 *A klórelnyelető egység*

A klórelnyelető egység feladata kettős:

- a cseppfolyósítás során, az elhasználódott sólé vagy (az elsődleges hűtés során keletkező) kondenzátumok klórmentesítésekor keletkező gázáramból a klór abszorpciója. A termelt klór max. 5%-a, de normális esetben kevesebb, mint 1%-a jut erre a sorsra.
- a cellákban lévő teljes klórmennyiség elnyeletése vészhelyzetben megfelelő idő (15-30 perc) alatt, ami alatt a megfelelő helyesbítő művelet végrehajtható vagy az üzem leállítható. Áramkimaradás lehetőségére gondolva előnyösek a gravitációs táplálású tartályok és/vagy tartalék áramgenerátorok technológiába illesztése.

A klórelnyelető egység technológiailag elkülönülő, többnyire ellenáramú mosóként üzemeltetett, nátronlúggal táplált töltött oszlop. Az abszorpció során hő fejlődik. A hőmérsékletet $30\text{ }^\circ\text{C}$ alatt kell tartani, hogy a nátrium-klorát képződését megakadályozzuk. Egyrészt emiatt a betáplált nátronlúg-oldat töménysége max. 12 % lehet, másrészt ezzel megakadályozható a szilárd anyag kiválása. A véggázokban lévő szén-dioxid egy része is elnyelődik a nátronlúg oldatban.

6.1.4 *A nátronlúg termelése, tárolása és kezelése*

A higanykatódos cellákból közvetlenül 50 %-os nátrium-hidroxid oldatot nyerünk, amely (esetleg

szűrés után) hűtőn és higanykinyerő egységen keresztül jut a közbenső vagy az állandó tárolóba. A higanyt általában aktív szénnel bevont lapokon kötik meg. 1 kg 100 %-os NaOH-ra számítva a nátrium-klorid tartalom 20-100 ppm és 40-60 µg a Hg aránya.

A membráncellás és a diafragmás eljárásból nyert lúgot a betárolás előtt gőzfűtést alkalmazva betöményítik.

A diafragmacellás eljárásnál nagytisztaságú és sok nátrium-kloridot kapnak, amelyet oldatkészítésre használnak föl. Ez a lúg 0,1-1 % sót és 0,1 % nátrium klorátot tartalmaz, ezért egyes esetekben (pl. műselyem gyártásánál) nem alkalmazható. A só- és a kloráttartalom ammóniás extrakcióval csökkenthető, de ez növeli a költségeket.

A membráncellából kikerülő nátrium-hidroxid kiváló minőségű, kb. 33 %-os koncentrációjú, néhány esetben azonban 50 %-osra kell töményíteni. Sótartalma általában kissé nagyobb lehet, mint a higanykatódos cella lúgjáé, típusosan azonban ugyanakkora: 20-100 ppm NaCl/kg NaOH.

Az energiaköltségek minimalizálása érdekében az eljárások kombinálhatók: pl. a membráncella 33 %-os lúgotat vezetnek a higanykatódos eljárás bontócellájába, ahonnan végül majd 50 %-os oldatként távozik, megtakarítva a bepárlást és az elektromos energia egy részét.

6.1.4.1 Tárolás és kezelés

A nátronlúg korrozív és reaktív, a szerkezeti anyagokat ennek megfelelően kell megválasztani. A lúgvezetékek hőmérséklete nem csökkenhet 0 °C közelébe sem, mert szilárd nátronlúg válhat ki és eltömi a vezetéket. Az ezzel kapcsolatos biztonsági intézkedéseket a 4. fejezetben ismertetjük.

A vas-szennyezés és a feszültségkorróziós törés veszélyének csökkentése miatt a tárolótartályokat megfelelő bevonattal, továbbá túltöltés és kicsurgás elleni védelemmel kell ellátni. Az oldott hidrogéngáz a tartályok légterében felgyűlhet, ezért is teljesen feltöltik a tartályokat és a hidrogén koncentrációját mérik.

6.1.5 Hidrogén termelése, tárolása és kezelése

A termelődtött hidrogén nagy tisztaságú. A vízgőz, a nátrium-hidroxid és a sónyomok lecsapátása végett lehűtik, a kondenzátumot vagy visszavezetik az elektrolízisbe, vagy pedig más hulladékvizekkel egyesítve végkezelik. A higanykatódos eljárásból nyert hidrogént higanymentesítik: hűtéssel kondenzáltatják a higany egy részét, a kondenzátumot kezelés után visszavezetik a folyamatba.

A hidrogént elosztón keresztül a felhasználókhoz juttatják, vagy komprimálják. A komprimálás során arra kell ügyelni, hogy a hidrogént tartalmazó részek még a kompresszor előtt is mindig valamekkora túlnyomás alatt legyenek, nehogy levegő jusson a rendszerbe. A szerkezeti anyagok szikramentesek legyenek, a rendszert biztonsági szelepekkel és lefűjtő-rendszerrel fel kell szerelni. Az oxigéntartalmat folyamatosan ellenőrizni kell, kritikus tartományba eső koncentrációt mérve a kompressziót le kell állítani.

A hidrogént általában a helyszínen, vagy a közelben fűtőgázként használják el. Integrált üzemegységekben kémiai alapanyagként hidroxilamin, sósav, hidrogén-peroxid, nátrium-szulfid stb. gyártásához használhatják fel.

7 Fogyasztási adatok és kibocsátási értékek

Az alábbiakban néhány csatlakozó technológia bemeneteit és kibocsátásait is taglaljuk (sólé tisztítása, klór, nátronlúg, hidrogén kezelése). Az idézett emissziós értékeket olyan létesítmények adatai alapján közöljük, amelyek több, integrált csővégi technológia alkalmazásával csökkentik az emissziójukat.

A termékekben lévő szennyezők miatti emisszió taglalása nem a jelen dokumentum tárgya.

7.1 A létesítmények általános fogyasztása és kibocsátási értékei

A klór-alkáli ipar ezen be- és kimeneti jellemzői meglehetősen függenek a technológiától, a termékekkel szembeni kívánalmaktól, a belépő só szennyezőitől és a létesítmény földrajzi elhelyezkedésétől.

Fő bemeneti mennyiségek (a megadott adatok egy tonna megtermelt klórra vonatkoznak):

- alapanyagok: só (1750 kg NaCl) és víz (1-2,8 m³).
- segédanyagok:
 - a sólé, a klór és/vagy a lúg szennyezőinek eltávolítására szolgáló savak, csapadékképző szerek, abszorber anyagok stb.,
 - hűtőközegek (CFC-k, HCFC-k, HFC-k, ammónia),
- elektromos energia (2790 kWh - membrán, 3560 kWh - higanykatódos, 2970 diafragmás eljárásnál),
- gőz (180 kWh - membráncellás, nem szükséges a higanykatódosnál, 610 kWh a diafragmás eljárás esetén - 50 %-os lúg termelésekor)
- higany (2,6-10,9 g), azbeszt (0,1-0,3 kg)

Fő kimeneti mennyiségek:

- termékek: klór (*1 t*, viszonyítási alap), lúg (*1128 kg NaOH* v. *1577 kg KOH*) és hidrogén (*28 kg*)
- technológiától független emissziók:
 - klór (*0-16 g levegőbe, 1-1500 g vízbe*), klorát (*0,14-4 kg* - klorátmentesítő üzemeltetésétől függően), bromát (*0,22-550 g*)
 - hidrogén (*100-1000 g*)
 - szén-dioxid (*1,2-5 kg*)
 - szulfátok (*15 kg, ha kősó* a nyersanyag)
 - klórozott szénhidrogének (*vízbe 0,03-1,16 g*)
 - elhasználódott savak,
 - hűtőközegek,
 - eltávolított szennyezők (*szűrt anyag 120-775 g* ha vákuumsó a bemenet, *25 kg kősó* esetén, lágyítás maradéka *600 g* - membráncellás eljárásnál),
 - hő,
 - zaj,
- technológiától függő emissziók:
 - higany (hulladékokkal *0-84 g*, vízbe *0,01-0,65 g*, levegőbe *0,04 g*, termékekben: *0,2-2,1 g*)
 - elhasználódott azbeszt alapú diafragma (levegőbe *0,04 mg*, vízbe: *30 mg/l*, hulladékkal *0,09-0,2 kg*),
 - hűtőközegek,
 - elhasználódott anódok.

A technológia fejlődésével a higanykatódos eljárás higanykibocsátása jelentősen csökkent: 1977-ben 27 g, 1987-ben 8 g, 1997-ben kb. 2 g higany kibocsátás járt együtt egy tonnányi megtermelt klórral. Ugyanakkor az ipar a korszerűbb és energiára nézve hatékonyabb membráncellás eljárás felé mozdult el.

7.1.1 A termelés bemeneti mennyiségei

7.1.1.1 Nátrium-klorid/kálium-klorid

A só lehet bányászó (kősó), természetes sóoldat és párolt só (vákuumos vagy napon bepárolt). Az egyutas működésű létesítmények mintegy háromszor annyi sót fogyasztanak, mint a sólét recirkuláltatók (azaz kb. 5 t só/t termelt klór). A KCl-t elektrolizáló üzemekben a kálium nagyobb atomtömege szerint módosulnak az adatok: a KCl elektrolízisének a sólét recirkuláltatják.

7.1.1.2 Víz

A vizet a folyamatokban az alábbi célokra használják (2-2,5 m³/t Cl₂, illetve nem recirkuláltott folyamatban kb. 10 m³/t Cl₂ a vízigény - a hűtésre használt víz nélkül):

- kimenő vízként,
- sóoldat készítésére,
- a lúgoldat gyártásánál: a membráncellás és a higanykatódos eljárásban a NaOH-hoz vezető reakcióban a vízmennyiség egyensúlyához,
- a klórelnevető egységben: a fölhasznált mennyiség az abszorpcióra elengedett klór mennyiségétől függ.

7.1.1.3 Energia

A felhasznált energiának kb. fele a termékek entalpiájává válik, a maradék hővé disszipálódik. Ennek egy részét a belépő sólé előmelegítésére, a közel lévő épületek fűtésére, vagy a nátronlúgoldat betöményítésére használhatják. A cellák és a sóoldó egységek jó tömítése ugyan csökkenti a termék szellőztetési szükségletét, azonban megnöveli az elvonandó hő mennyiségét.

A felhasznált energia nagy része egyenáramú (DC) energia, amelyet nagyfeszültségű váltóáram (AC) több lépéses transzformálásával és szilíciumdiódás egyenirányításával formálnak. Az alkalmazott feszültség az elektródák távolságával növekszik, azonban a távolság csökkenésével a rövidzárlatok gyakorisága a higanykatódos cellánál megnövekszik. Ezért a távolságot kontroll alatt kell tartani. A tipikus energiafogyasztási értékeket az alábbiakban összegezzük:

3.2. táblázat: A különböző technológiák részlépéseinek energiaigénye

	Amalgámos technológia	Azbeszt- diafragmás eljárás	membráncellás technológia
Elméleti feszültség [V]:	3.15	2.19	2.19
Áramsűrűség [kA/m ²]:	8-13	0,9-2,6	3-5 ¹⁾
Cellafeszültség [V]:	3,9-4,2	2,9-3,5	3-3,6
A lúgoldat töménysége [t%]:	50	12	33
Elektromos energiaigény (AC)	3360	2720	2650 ²⁾
[ACkWh/t Cl ₂]:	10 kA/m ² -nél	10 kA/m ² -nél	10 kA/m ² -nél
Más elektromos egységek (szivattyú, kompresszor stb.) elektromos energiaigénye	200	250	140
[ACkWh/t Cl ₂]:			
Teljes energiaigény [ACkWh/t Cl₂]:	3560	2970	2790
Gőzenergia-igény a lúgoldat 50 %-osra párlásához [ACkWh/t Cl ₂] ³⁾ :	0	610	180
Összegzett energiaigény [ACkWh/t Cl₂]:	3560	3580	2970

1) A membráncellás eljárásnál a tendencia nagyobb áramsűrűség alkalmazása felé mutat, ez m²-ként több terméket jelent, ámde energiatöbblet árán. A nagyobb áramsűrűség ugyanakkor több ohmikus hőt eredményez, emiatt a sólé fűtésére fordított gőzenergia mennyisége kevesebb lehet.

2) A legtöbb gyártó szerint ez kezdetben 5 kA/m² mellett 2575 [ACkWh/t Cl₂], majd 2650 [ACkWh/t Cl₂] két termelési év után.

3) 1 t gőz (19 bar) = 250 kWh (1 t ilyen gőzből kondenzációs turbinával nyert elektromos energia).

A táblázat nem tartalmazza a klór cseppfolyósításához szükséges energia mennyiségét (kb. 200 kWh/t Cl_2). Megjegyzendő, hogy a membráncellás eljárásnál nem szükséges a klórt ismételt cseppfolyósítással az O_2 -től és a CO_2 -től megtisztítani.

7.1.1.4 Segédanyagok

3.3. táblázat: Klóralkáli-üzemek segédanyag-felhasználása (sólé recirkuláltatása esetén)

Anyag	Alkalmazás	Fogyasztás [kg/t klór]
Nátrium(bi)karbonát ($\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$)	a kalcium ionok kicsapására CaCO_3 alakjában - fontos lépés, ha nem vákuumsót alkalmaznak	3-20 (ez változó, 60 is lehet, ha a só szennyezett - ld. kősó.)
Bárium-sók ($\text{BaCl}_2, \text{BaCO}_3$)	nagy szulfáttartalom esetén a szulfát kicsapására	~3,5 (ritkán használatos (drága és mérgező, ill. a folytonos lecsapolás is megoldás)
Kalcium-klorid (CaCl_2)	a szulfát-ionok kicsapására CaSO_4 -dá alakítva - ha a sólé szulfátkoncentrációja nagy	0,6-35 (membráncellás üzemekre nagyobb az érték, mivel tisztább sólé van szükségük.) A CaCl_2 részben a bárium-sókat helyettesíti
Sósav (HCl)	- a cellák pH-jának beállítására - A membráncellás eljárásban a sólé klórmentesítésénél és a higanyos eljárásnál akkor, ha nincs hipoklorit-gyártó egység	20-30
Nátrium-szulfid (Na_2SO_3)	- a sólé klórmentesítésére, a membráncellás eljárásnál a klór eltávolítására	(nincs fogyasztási adat) A végső klóreltávolítás más redukálószerrel, vagy aktív-szenes adszorpcióval is végrehajtható.
Nátrium-hidroxid (NaOH)	- magnézium- és a nehézfémek ionjainak eltávolítására (főleg a vasszennyezés csökkentésére, ha összesülés elleni szert alkalmaznak) - a sólé pH-jának beállítására - az ioncserélő regenerálására	3-5 (higanykatódos eljárás) 40 (membráncellás eljárás)
Kénsav (H_2SO_4 , 92-98 %)	a klór szárításánál	2 15-20, ha nincs újr felhasználás

Egyéb anyagok (mennyiségi adatok nélkül):

- inhibitorok (hűtővízes rendszer),
- nátrium-karbonát a higany retortában végzett kifőzésénél a szulfátokkal és a nátrium-hidrogénszulfiddal végrehajtható reakcióhoz,
- hidrazin vagy szulfidok az elfolyó vízben lévő higany kiredukáláshoz,
- flokkuláns anyagok (vasklorid, polialumínium-klorid) a szennyvíz kezeléséhez.

7.1.2 A termelés kimeneti mennyiségei

7.1.2.1 Termékek

1000 kg klórra számítva 1128 kg NaOH (NaCl alapanyagból) vagy 1577 kg KOH (KCl-ből) és 28 kg hidrogén.

7.1.2.2 Klór emissziója

A klór veszélyes anyag, kijutása mindenképpen kerülendő. Minimális emisszió azonban elkerülhetetlen kismértékű tömítetlenségeken keresztül és a cellák fedeleinek kezelésekor. Klórdetektorok elhelyezése, és a cellákban kismértékű depresszió növeli a biztonságot. Az emittált klór 0-16 g l t termelt klórra vonatkoztatva (szaglási küszöb alatti koncentráció).

7.1.2.3 A higanykatódos technológia emissziói

Az EU-ban jelenleg (2001.) 12 000 t higany található a higanykatódos üzemekben. Az egy tonna klór megtermelésére jutó évi kapacitáshoz 1,8 kg Hg rendelhető (a termelés volumene ezzel az eljárással 6,9 millió t $\text{Cl}_2/\text{év}$).

7.1.2.3.1 Emisszió a levegőbe

Két lényeges szennyezőről lesz ebben a fejezetben szó: a higanyról (ez esetben értelemszerűen a higanykatódos technológiáról) és a klórról.

7.1.2.3.1.1 Emisszió a cella-csarnok szellőztetése következtében

A szellőzés a levegőbe történő higany-emisszió fő forrása. A cellacsarnokot többnyire természetes konvekciós úton szellőztetik. A cellák kb. 80 °C-osak, a termelődő ohmikus hő miatt a csarnok levegőjét 10-25-ször kell cserélni: a ventilációs légáram 20 000-120 000 Nm^3 a klórtermelő kapacitás egy tonnájára számítva (ez kb. 300 000-2 000 000 $\text{Nm}^3/\text{óra}$ légáramnak felel meg), ami függ az időjárástól, az évszaktól, a létesítmény kivitelétől és méretétől is. Gondosan működtetve a berendezéseket a kilépő levegő higanytartalma 2-20 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$. Ismeretes stabilan 2-8 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ kibocsátású 3-6 000 000 $\text{Nm}^3/\text{óra}$ elszívású 120 000 t klór/év kapacitású, 1960-as építésű, igen gondosan vezetett és karbantartott üzem is.

A higanykiszökés nagyobb valószínűségű, amikor anódcseré, -tisztítás vagy más javítási-karbantartási munkák miatt a cellákat huzamosabb ideig nyitva kell tartani. A karbantartási naplók szerint a cellák élettartama hatszorosára nőtt, s csupán két- vagy háromévente kell kinyitni. A kiszökött, elcseppent higany a repedésekbe, pórusokba és nehezen hozzáférhető sarkokba jutva gyakorlatilag felfedezhetetlen. Ezért is igen lényeges a takarítás-tisztítás alkalmazott eljárásai és a dolgozók képzése a kibocsátás csökkentésére.

Ny-Európában 1997-ben 0,17-1,93 g emittált higany jutott 1 t megtermelt klórra.

7.1.2.3.1.2 A folyamat gáznemű kibocsátásai

Ide tartozik a folyamat minden más gázhalmazállapotú kibocsátása (a cella-csarnok szellőztetésén és a hidrogéntermelésén kívül): a be- és kimeneti „végkamrák” lefűjtásakor, a vákuumtisztító berendezésből ma már külön szellőzőrendszerbe jutnak a távozó gázok. A higany eltávolítható:

- hipokloritos, klóros sósleves mosással, kalomel-reakcióval, vagy
- kénezett aktivált szén rendszerrel.

1997-ben a folyamat gáznemű kibocsátásaiból eredő higanyemisszió 0,01-1,0 g volt 1 t megtermelt klórra.

7.1.2.3.1.3 A sóoldattal végzett műveletek

Az oldókban, az újratelítőkben, a sólé-szűrőknél és a kezelőtartályokban a sóoldatból higanygőzök szabadulhatnak fel, ha nem tartjuk a benne lévő (típusosan 25 ppm) higanyt oxidált állapotban. A klórmentesítés során tehát ügyelni kell arra, hogy az oxidáló környezet végig megmaradjon.

7.1.2.3.1.4 A bontócella utáni nátronlúgoldat

A bontócellából távozó lúg 2,5-25 mg/l higanyt tartalmaz, amely a lúgszűrők, a tartályok nyílásainál

emittálódhat, a hőmérséklettől és a bontócella típusától is függően (a függőlegesnek nagyon kicsi a kibocsátása).

Általában a további műveletek előtt a lúgot aktív szénen (aktív szénnel bevont lapokon) szűrik át a higanykoncentráció csökkentése végett. Az így leszűrt 50 %-os lúg már eladható (0,009-0,05 g Hg/t Cl₂ emissziót jelent). Ha 100 %-os lúgra van szükség, akkor a szűrés utáni 50 %-os oldatot bepárolják, a higany a hőkezelés következtében eltávozik.

7.1.2.3.1.5 A bontócellában keletkező hidrogén

A nátriumamalgámmal való reakcióban keletkező hidrogén tömény („erős”) gáz, 90-130 °C-on hagyja el a bontócellát s higannyal csaknem telített. A gáz kb. 20 °C-ra hűtésekor a higanygőz egy része kondenzál, s közvetlenül visszavezetik a bontócellába. A hidrogén higanytartalmát további hűtéssel és komprimálással tovább csökkentik.

A kétlépéses módszer során először két fokozatban kb. 5 °C-ra hűtik a gázt, ezt kémiai higanymegkötés követi (pl. CuO-val, vagy kénezett aktív szénnel katalitikus reakcióban). Ezzel az eljárással az 1997-ben 19,9 kg Hg-t emittáló létesítmény higanykibocsátását 0,23 kg-ra lehetett csökkenteni (120 000 t Cl₂/év). A hidrogéne keresztüli emisszió azonban még mindig jelentősnek tekintendő: a gáz elégetésekor a benne lévő higany kijut.

A higanyt az elektrolizáló cellába lépése előtt és után átöblítik. Ekkor is keletkezik híg („gyenge”) hidrogén, hiszen a gázt levegővel állandóan hígítják, nehogy a hidrogéntartalom elérje az alsó robbanási határkoncentrációját. Ez a gáz a bontócelláénál sokkal kevesebb. A benne lévő higanyt klórral (Hg₂Cl₂ formájában kicsapódik), vagy hipoklorittal lehet eltávolítani, vagy aktivált szenes adszorpcióval lehet megkötni. A higany-klorid maradékot sólével mossák át, amellyel az HgCl₄⁻ komplexet alkot. Ezt visszavezetik az elektrolizáló cellába, ahol higannyá és klórrá bomlik.

Vészhelyzetben a hidrogént a második tisztítási lépés nélkül lefűjtik.

7.1.2.3.1.6 Az amalgámos eljárás további gázhalmazállapotú higanyemissziói

Higanykibocsátás a tárolás folyamán

A tartóedények kinyitásakor lehetséges higanyemisszió. Nagyobb edényekben tárolva a higany emissziója kisebb (felület/térfogat arány miatt). Hőmérséklettől, a raktárban lévő elszennyeződött anyag mennyiségétől függ, mértéke 0,1 g Hg/t klór. (A higannyal szennyeződött anyagokat lehet elkülönítve úgy tárolni, hogy ne legyen kibocsátása.)

Mérési eredmény: 1997. jan.-1998. ápr. között állandóan mérve, BASF, Antwerpen (Belgium): 0,004-0,005 mg Hg/Nm³, 35 kg-os tárolóedények, a Hg-fogyás 2,636 g Hg/t klór.

Higanyemisszió a visszanyerő retortából

Ezekben a higanytartalmú hulladékokból desztillációval nyerik ki a higanyt. A véggáz mennyisége csekély esetleg közvetlenül is atmoszférába engedik, vagy Hg-szűrőn bocsátják át.

7.1.2.3.2 Emisszió a vízbe

7.1.2.3.2.1 Higanyemisszió a sólé lecsapolásával, a szűrők mosásával és a sólé tisztításánál keletkező oldatokkal

Az elektrolizáló cellákból eltávozó „kimerített” sólé valamennyi oldott higanyt tartalmaz. A visszaküldött hányadnak megfelelő arányban a higany is visszajut a cellába, a lecsapolt oldatot pedig kibocsátás előtt kezelik.

A higannyal szennyezett szüredék-pogácsákat higanyos szennyvízzel szivattyúzzák át a tisztítás helyére. Az iszapot vagy az üzemen belül desztillálással tisztítják vagy lerakatják.

7.1.2.3.2.2 A be- és kilépő cellákból és az elektrolizáló szekrényből származó higanyos szennyvíz

A visszajuttatott higanyról a lúgot leöblítő víz a bontócellába juttatható ill. a kilépő amalgám mosásánál keletkező víz, amellyel a higanyon, ill. a benne maradt sólet öblítjük ki, az elektrolizáló cellába táplálható vissza.

7.1.2.3.2.3 A hidrogén szárításánál keletkező kondenzátum

Sok higanyt tartalmaz, de a bontócellába juttatható tápvízként.

7.1.2.3.2.4 A leszűrt lúgos folyadék

A lúgban 8 µg/l NaOH, ill. 33 µg/l KOH koncentrációt mértek (Akzo Nobel, Bohus, Svédország, 1998.). Az ilyen lúgot alkalmazó vállalatoknál tehát kismennyiségű higany mérhető a kibocsátott szennyvízben.

7.1.2.3.2.5 A higanyos technológiát alkalmazó klóralkáli-üzemek területéről elfolyó esővíz higanytartalma

A higanytartalmú szennyezők korábbi (esetleg elrejtett) lerakatai, lerakódásai miatt a csapadékvíz higanytartalma jelentős lehet.

7.1.2.4 Higany a szennyvizekben

A higanyos szennyvizeket minden egyes forrásból összegyűjtik és kezelik. A szennyvíz mennyiségét szűréssel és még úgy csökkenthetik, hogy az iszapot higanymentesre mossák, mielőtt még a kondenzátumot a sólébe visszatáplálják. Elérhető arány 0,3-1 m³ szennyvíz, egy tonna klórra vonatkoztatva. A sóoldatot egyszeresen használó létesítmények szennyvízmennyisége sokkal nagyobb. Ezekben a higanyt szulfid alakjában csapják ki. 1998-ban 0,01-0,65 g vízbe kibocsátott higany jutott egy tonna klórra.

7.1.2.4.1 A hulladékok keletkezése

Higanytartalmú hulladékok keletkeznek:

- a szennyvizek kezelésekor keletkező iszap,
- a sóoldat tisztításakor keletkező szilárd anyag (szűrési maradék), ld. a 4.2.2.1. fejezetet: Az egyszeres sóoldat-használatú cellák előtti tisztítási művelet hulladéka értelemszerűen még nem higanyos (a cellákba lépés előtt végzik a sólé tisztítását). Példák: Vákuumsót alkalmazó létesítményben a sólé szűrésének 21,3 t iszapjában 1,8 kg Hg van (1997.), 1,8 kg higany 18 t iszapban (1998.), a klórtermelő kapacitás 120 000 t. De egy másik, hasonló kapacitású és ugyancsak vákuumsót alkalmazó üzemből évi 12 t szűrletiszapban 60 kg higanyt jelentettek.
- elhasználdott grafit a bontócellából, ld. a 4.2.1.3. fejezetet: A bontócellák általában grafit golyócskákat vagy granulátumot tartalmaznak. Ennek üzemszerű használatuk során is porlódnak, kb. 10 évenként új töltetre van szükség. A grafit 1-10 % higanyt tartalmaz, retortában kezelhető. 100 000 t klórkapacitásra 1-2 t grafitra van szükség.
- a lúgszűrők maradéka (+az elhasználdott szűrők maguk, grafitos tasakok, szálak),
- a gázhalmazállapotú anyagok kezeléséből származó grafit és aktivált szén, ld. a 4.2.1.1. fejezetet,
- retorták maradékából: retortákkal (kisütéssel) a fémes higanyt tartalmazó anyagok higanytartalma csökkenthető (szüredék, bontócellák grafitja, tárolótartályok üledéke stb.) Nagyon finom pórusokat tartalmazó anyag esetében rendkívül magas, olykor 1000 mg Hg/kg is lehet a higanytartalom. A retorták üzemeltetése lökésszerű.
- karbantartásból, felújításból és bontásból,

7.1.2.4.2 A termékekben lévő higany

Az amalgámos klóralkáli-létesítmények termékeként kilépő hidrogén és nátronlúg bizonyos

mennyiségű higanyt tartalmaz (a klórban 1 mg/t-nál kevesebb van). A termékekben lévő higany okozta kibocsátás 0,01-0,93 g a klórtermelő kapacitás egy tonnájára vonatkoztatva.

7.1.2.4.3 *Tömegmérleg számítása*

1998-ban a higany tömegmérlegének defektusa a klórtermelés kapacitásának egy tonnájára vonatkoztatva -35 g és +36 g közötti volt (ld. a C. mellékletet). A mérleg felállításának módszerét a klóralkáli-létesítményekben egységesítették [Euro Chlor Env. Prot. 13, 1998]. A mérleg pontossága a higany mennyiségének mérési pontosságától függ. Radioaktív nyomjelzővel 0,5 %-os pontosság érhető el.

A higany mérlegdefektusát okozza, hogy a csővezetékben, tartályokban, csapdáknak, gyűjtőkben, iszapokban halmozódik föl mindaddig, amíg bizonyos egyensúlyi állapotot nem ér el. Az ezeket a berendezéseket a mérleg felállítása előtt ki kell tisztítani. Azt állítják, hogy az egyik vállalatnál a hidrogénhűtőben (egy 3,6 m átmérőjű torony).

A mérleg hitelességének megerősítésére szolgáló néhány javaslat:

- az emissziókat precízen és gondosan kövessék egy harmadik féllel,
- a higany recirkulációját optimalizálják folyamatosan minden lépésére, különösen a szilárd hulladékok higanytartalmának visszanyerésére kellene törekedni,
- egy elfogadott, standard módszertan szerinti higanykönyvelés bevezetése.

7.1.2.5 *A diafragmás eljárás emissziói*

Az elmúlt húsz évben Nyugat-Európában valamennyi diafragmás klóralkáli-üzem az ólom ill. grafit anódok, továbbá a grafit szemcsékkel gyorsan eltömődő azbesztes diafragmák helyett már fémanódokat és modifikált diafragmákat használ. A veszélyes hulladékok elsősorban az elhasznált anyagokból (azbeszt, kb. 150 g/ a klórtermelő kapacitás egy tonnájára), a termékekben megjelenő ólomvegyületek, klórozott szénhidrogének jelentik.

Az EC 87/217 Irányelve minden olyan létesítményre vonatkoztatandó, amelynek évi nyers azbeszt felhasználása 100 kg feletti. A levegőbe kibocsátott azbesztre 0,1 mg/m³ határt jelöl ki. A vízbe emittált azbeszt mennyiségére az ésszerűen legkisebb kibocsátás mibenlétét taglalja. A klór-alkáli szektorra vonatkozó specifikus feltételeket nem tartalmaz.

7.1.2.5.1 *Emisszió a levegőbe*

Két lényeges szennyezőről lesz ebben a fejezetben szó: az azbesztről és a tömítetlenségek miatt a cellákból emittálódó klórról.

7.1.2.5.1.1 *Azbeszt*

Azbeszt emissziója bekövetkezik vagy bekövetkezhet:

- a diafragma gyártásánál,
- véletlenszerű emisszió következhet be a szállítás, áttöltés, tárolás, zsákok nyitása-zárása, használt azbeszt elhelyezése során,
- a cellacsarnokokban az azbeszt fő emittáló pontjai:
 - a kilépő gáz kompresszorai,
 - a kilépő gáz szárítói,
 - a kilépő gáz azbesztmentesítője.

Az ipari becslés alapján az azbesztszál koncentrációja a cella-csarnokokban kb. 100 000 szál/m³. A kemencékből 5 g/év a kibocsátás, ami 0,036 mg azbesztet jelent egy tonna klórtermelő kapacításra.

7.1.2.5.2 *Emisszió a vízbe*

A diaframacellás eljárás szennyvizének fő forrásai a marónátron oldat bepárlásakor, a klórgáz szárításánál keletkező kondenzátumok és a bepárlókból visszanyert sóból készített oldat tisztításánál

keletkező vizes elegyek.

Az azbeszt diafragma élettartama végén a katódokról az azbesztet erős vízszugárral távolítják el. A lefolyó vizet szűrőprésszel szűrik, az szűrletben az azbeszt 30 mg/l-nál kevesebb.

7.1.2.5.3 Hulladékok keletkezése

A diaframacellás eljárás szilárd hulladékai a sólé tisztításából, az elhasználdott cellatartozékokból (cellafedők, vezetékek és diafragma) származnak.

7.1.2.5.3.1 Hulladék azbeszt az elhasználdott diafragmákból

A modern diafragmák élettartama kb. egy év. Ezután a cellát kikapcsolják, a katódhengerről a használt azbesztet eltávolítják (13,5-30 t azbeszt/év egy évente 150 000 t klórt termelő üzemben). Az elhasználdott cella-részeket lerakják.

7.1.2.6 A membráncellás eljárás emissziói

A klórt nem tekintve, a membráncellás üzemek emissziója a sólé gondos tisztításával és a membránok elhasználdásával kapcsolatos.

7.1.2.6.1 Emisszió a vízbe

A membráncellás eljárás szennyvizének fő forrásai a marónátron oldat bepárlásakor és a klórgáz szárításánál keletkező kondenzátumok, továbbá az ioncserélő gyantás öblítővizei. A szennyezők akkumulációjának elkerülése végett a visszaforgatott oldatokat meg is csapolják.

7.1.2.6.2 Hulladékok keletkezése

A hulladékok pl. cellulóz alapú vázanyagok vagy szűrő-védőbevonatok. A szűrőkből vas-hidroxiddal és szilícium-dioxiddal szennyezett alfa-cellulóz kerül ki, kb. 600 g ilyen hulladék jut 1 tonnányi, az előtisztítás során keletkezett iszapra. Az ioncserélő gyantákat nagyon ritkán kell cserélni, viszont évente kb. harmincszor regenerálják.

Az elhasználdott membránok (élettartamuk 2-4 év) és tömítések hulladékká válnak használatuk után: egy t termelt klórra vonatkoztatva 6,6-60 g ilyen hulladék jut.

7.1.2.7 Kapcsolódó folyamatokból származó emissziók

7.1.2.7.1 Emisszió a só tárolása és rakodása következtében

A sót általában zárt helyen tárolják, szél ellen is védve. Közberső védőrendszert is ki kell alakítani, ha közelben élővíz, vagy magas a talajvíz szintje.

7.1.2.7.2 Emissziók a sóoldat technológiai köréből

A 3.3. táblázatban (3.1.1.4. fejezet) összefoglaltuk a technológia segédanyagait. A 2. fejezetben részletesen ismertettük a sóoldatok tisztítási műveleteit. Ebből az emissziók értelemszerűen adódnak a szakember számára. A klóralkáli-ipar egyik legnagyobb mértékű kibocsátása a sóoldat tisztításából származó iszap.

7.1.2.7.2.1 Emisszió a levegőbe

Szén-dioxid mindegyik technológiában emittálódik, amikor a sóoldatot megsavanyítják, mértéke kb. 1,2 kg/t klór. Az emisszió oka a tisztítás során alkalmazott (és a nyers só alkalmazása esetén természetes módon tartalmazott) karbonátok.

Amalgámos technológia esetén ezzel együtt (elemi) higany is emittálódhat, ha nincs jelen oxidálószer.

7.1.2.7.2.2 Emisszió a vízbe

A főbb kibocsátásokat az alábbi, a 3.6. táblázat foglalja össze (a higany kivételével, amelyet a 3.1.2.1.2 fejezetben tárgyaltunk).

3.6. táblázat: A vízbe irányuló emissziók a sóoldat visszaforgatása esetén

Anyag	Emisszió kg-ban 1 t klórtermelő kapacításra vetítve
Szulfát (anódbevonatot károsíthatja)	0,3-0,7 (vákuumsó) Szigorúan függ a bemeneti só tisztaságától 15 (kősó)
Klorid	4-25 (a sóoldat megcsapolásakor távozik a rendszerből)
Szabad oxidálószer	0,001-1,5 ⁽¹⁾ (Cl ₂ , Br ₂ , OCl ⁻ , OBr ⁻ , NH _x Br _y , általában kibocsátás előtt semlegesítik)
Klorát	0,14-4 ⁽²⁾
Fémek	A bemeneti sótól függő (Ni, Zn, Cu, Fe - a vas az összetapadás elleni adalékból is (ferrocianidok) származhat. A membráncellás eljárásnál az ioncserélők regenerálásakor nagyobb mértékű a fémek kibocsátása. (a kibocsátás: Ni=150; Cu=55; Zn=55; Cr=37 mg/t klór)
Klórozott szénhidrogének (EOX-ként megadva)	0,03-1,16 ⁽³⁾ g/t klórkapacitás (EOX = Extractable Organic Halogens)

⁽¹⁾⁽³⁾ Nagyobb érték azokban az üzemekben adódik, amelyekben a termelődött klóros vizet lebontó egységben degradálják és a keletkező folyadékot kiengedik.

⁽²⁾ Az érték attól függ, hogy működtetnek-e klorátbontó egységet. A klorát (és bromát) mennyisége azzal is csökkenthető, ha az anolit savas (pH≈2). Pl. a klórtartalmú gázok tisztítása során keletkező klóros vizet kezelve (pH≈6-7, 70 °C) a szabad oxidáló anyagok a kevésbé reaktív és mérgező kloráttá (bromáttá) alakulnak át. Bromát kibocsátása típusosan 0,22-550 g/t klór.

⁽³⁾ A grafit anódok helyett fémeket alkalmazva ez a kibocsátás jelentősen csökkent.

A sóoldatot általában megcsapolják, 3-4 %-át leengedik, hogy a benne lévő anyagok feldúsulását elkerüljék (használt sóoldatot alkalmazó technológiáknál a térfogat 50-70%-át engedik le).

A fémek a higanykatódos technológiában veszélyes mértékű hidrogénfejlődést okozhatnak az elektrolizáló cellákban.

7.1.2.7.2.3 Technológiai hulladék

A sóoldat tisztítása során alkalmazott szűrések utáni iszap: általában szakaszosan keletkezik és a szűrőkről híg sósavas vízzel öblítik le. Amalgámos technológia esetén higanytartalmú - ld. a 3.1.2.1.3. és a 4.2.1.4. fejezetet. (Vákuumsót használó üzemekben a mennyisége 120-775 g/t klór, ha a nyersanyag kősó: 30 kg/t klór.)

7.1.2.7.3 Emissziók a klórgáz termelése, hűtése, szárítása, cseppfolyósítása és tárolása következtében**7.1.2.7.3.1 Emisszió a levegőbe**

- Széndioxid: kis mennyiségben keletkezik az anódtérben. A klór cseppfolyósításakor a gőztérben dúsul föl, lefűjatással jut a klórbontó egységbe, s onnan a környezetbe.
- Klór:
 - A cseppfolyósítás után megmaradt, nem kondenzáltatható gázokkal együtt távozó klór. - A cseppfolyósítás után megmaradt gáz klórtartalma 1-8 %, s a klórbontó egységbe jut (abszorpció, vagy kémiai átalakítás: HCl, FeCl₃, etilén-diklorid).
 - Emisszió a gázhalmazállapotú klór hűtése következtében. - A hűtésekor keletkező vizes kondenzátum klórral telített. A klórt ebből az oldatból töltött oszlopban gőzzel vagy

levegővel (és sósavval segítve) kihajtják. Az így keletkező klórt visszavezetik a nyers klórgázba, vagy pedig az elbontóba irányítják.

- Emisszió a klórbontó egységből. - A leggyakoribb bontóegységben (nátrium)-hipoklorittá vagy sósavvá alakítják a klórgázt, a maradék emisszió: 0,5-2 g Cl₂ a termelt klór egy tonnájára vonatkoztatva.
- Emisszió a kezelés és a tárolás következtében. - Normál esetben a szelőztetéssel 5 ppm klórtartalmú levegő távozik
- Széntetraklorid: ózombontó hatású a sztratoszférában, ezért globális környezeti hatású, ODP=1,1 (ODP = Ozone Depleting Potential = ózombontó képesség, amely a CFC-11-hez, azaz a CFCl₃-hoz viszonyított ózombontó képességet mutatja. A szén-tetraklorid gyártása és alkalmazása az EU-ban 1994. dec. 31. óta tiltott, néhány szigorú kivétellel, amikor ez az anyag mással nem helyettesíthető.) A CCl₄-t a NCl₃ abszorpciójánál és a klór cseppfolyósításánál lehet (de nem szükségszerű) alkalmazni. A meglévő létesítményeknél szigorú korlátozásokkal még engedélyezett a zárt ciklusú használata. Emisszióadat: 0,5-4 g CCl₄/t klór.

7.1.2.7.3.2 Emisszió a vízbe

A szárítótornyokból származó hulladék kénsav-ködöt zsákos szűrőkkel fogják meg, s az innen leöblített kénsavat szulfát formájában engedik el.

7.1.2.7.3.3 Technológiai hulladékok

- Elhasznált kénsav a klórszárítóból: kb. 20 kg cc. kénsav fogy egy tonna termelt klórra vonatkoztatva, amely vagy hulladék vagy regenerálás után, esetleg ha más célra is, újra felhasználják (a technológiában vagy a szennyvízkezelésben pH-beállításra, a maradék hipoklorit elbontására, vagy esetleg el is adható). Újratöményítés esetén, zárt ciklusban alkalmazva a felhasználás 0,1 kg kénsav/t klórra csökkenthető.
- Szén-tetraklorid: az NCl₃ abszorpciójánál alkalmazva alkalmanként cserélni kell, mivel az egyéb szennyezők (pl. FeCl₃, bróm, klórozott szénhidrogének) feldúsulnak benne. Ezt a szén-tetrakloridot vagy elégetik, vagy veszélyes hulladékként kezelik: a Montreali Egyezmény (VI. Függelék) alapján azonban le kell bontani. Egy összesített emisszióadat: 40 g CCl₄/t klórkapacitás (Hollandia, 1998., 300 000 t klór/év kapacitású üzemben).

7.1.2.7.4 Emisszió a nátrium- és/vagy a kálium-hidroxid technológiai lépései miatt

A diafragmás illetve a membráncellás eljárás lúgodatát többnyire kb. 50 %-os töménységűre be kell párolni, továbbá szükség esetén a szennyeződésektől meg kell tisztítani.

A diafragmás eljárást elhagyó oldatból 1 t 50 %-os NaOH előállításához kb. 5 t vizet kell elpárologtatni. Amennyiben a nátrium-szulfátot a bemenő sóoldat kezelésekor nem távolítják el, akkor a bepárlóból kinyert sót át kell kristályosítani a szulfát felhalmozódásának megakadályozása végett. Ekkor az eltávolított folyadék is tartalmaz még nátrium-szulfátot, továbbá a vezetékek és berendezések korróziója miatt jelentősebb mennyiségű rezet, a saválló acélból kioldott nikkelt és vasat is. Az elektrolizáló cellák aktivált katódjából nikkelt kerül a szennyvízbe. A lúgból ezek szűréssel illetve elektrokémiai redukcióval távolíthatók el. A szűrők vagy a redukáló katódok regenerálása során keletkező szennyvíz vas- és nikkeltartalma számottevő lehet.

A membráncellás eljárás bepárlási folyamatából származó víz lúgot tartalmaz, de gyakorlatilag mentes a konyhasótól és nátrium-szulfáttól. Általában visszaforgatják.

A higanykatódos eljárást elhagyó lúgodat 50 %-os, gyakorlatilag sómentes, de higanyt tartalmaz. Forgalomba hozatal előtt aktivált szénszűrőkkel kezelik. A szűrők higanytartalma 150-500 g 1 kg szénre számítva.

A higanykatódos eljárásból származó szilárd szüredéket víztelenítik, egyes esetekben retortában a higany egy részét visszanyerik, majd a maradékot lerakják. A másik két eljárásban a szüredéket gyengén savas oldattal öblítik le a szűrőkről, azonban ekkor a fém-hidroxidok (pl. a vas-hidroxid) feloldódhatnak. Az elfolyó vizet kibocsátják, mivel a legtöbb klóralkáli-üzem rendelkezik fizikai-

kémiai vízkezelő egységgel. Emissziós adat: az évi teljes, 38 t szüredékiszap mennyiségéből 3 tonnányi a lúgszűrőkből származik egy amalgámos technológiával működő, évente 115 000 t klórt termelő üzemben.

7.1.2.7.5 Emisszió a hidrogénnel kapcsolatos technológiai lépések miatt

A kondenzátum elsősorban vizet, nátrium-hidroxidot és sót tartalmaz, amit visszavezetnek a folyamatba. Higanykatódos eljárás esetén a hidrogént komprimálás előtt higanymentesítik (a higanyt visszaforgatják), esetleg még kénnel aktivált szénszűrőkkel tovább higanytalanítják. A szénszűrőkből a higany egy része visszanyerhető.

7.2 A klóralkáli-üzemek történelmi szennyezései

Sok, régebbi higanykatódos, vagy diafragmás klóralkáli-üzem területe PCDD/PCDF (dioxin típusú) vegyületekkel, illetve higannyal szennyezett (a kétfajta szennyező nincs feltétlenül korrelációban). Az utóbbi oka a higany elfolyása és az anódokból származó higanyos anódiszap lerakása. A PCDD/PCDF szennyezés összetétele a klóralkáli üzemekre jellemző.

1970. előtt az anódokat kötőanyaggal megformázott grafitból alakították ki. A kis mennyiségben képződő oxigén az anód anyagát lassan megbontotta (2 kg grafit/t klór NaOH gyártásánál, 3-4 kg grafit/t klór KOH gyártásakor), a kötőanyag a klórral PCDD/PCDF és PAH-vegyületeket képezett.

Egy svéd kikötőben a fenékiszap eltávolítását határozták el, mert a mintegy 500 000 m³ üledékben kb. 4000 kg higany volt. Az Akzo Nobel (Bohus, Svédország) 15 000/év kapacitású talajkezelő üzemre kapott megbízást (a beruházás kb. 6 millió €, üzemeltetés költségek nélkül).

A kanadai, KSM Separator technológiát Svédországban tesztelték (2001 előtt), a szennyezett talajból a fémes higanyt különíti el.

7.3 A klóralkáli-üzemek biztonságtechnikai szempontjai

Az ipari balesetekre vonatkozó megelőző és intézkedési rendet és eljárásokat a megelőzés elve alapján (az IPPC Irányelvei IV. Függelékének megfelelően) alkotják meg.

Az EU tagállamai 1982-ben az ún. SEVESO-i Irányelvek szerint (82/501/EEC) megegyeztek a veszélyes anyagokkal és folyamatokkal kapcsolatos ipari veszélyek lehetséges kontrolljáról, úgymint:

- a veszélyes anyagokkal és folyamatokkal üzemelő létesítményekre vonatkozó, a lehetőleg legteljesebb terjedelmű megelőző intézkedést tartalmazó általános kivánalmakról, továbbá arról, hogy a szomszédos népességet erről tájékoztatják,
- nagyobb balesetre megfelelő intézkedési terv készítéséről, illetve a tevékenységek ellenőrzésére szolgáló jogosítványokról.

Azóta azonban az ismeretanyag bővülése újabb szempontokat szolgáltatott. A „SEVESO II” Irányelvek (96/82/EC) az előző teljes revíziója. 1999-re a tagállamoknak az Irányelveket be kell építeniük törvénykezési, végrehajtási és adminisztrációs rendszerükbe. Ide tartoznak azok a tárolási műveletek és technológiák, amelyek 10 t-nál több klórt és/vagy 5 t-nál több hidrogént kezelnek. Az Irányelvek (II. Függelék) előírják a Biztonságtechnikai Beszámolók összeállítását is (Safety Reports, általában és veszélyes anyagokra), amelyek a biztonság növelésének legfontosabb adminisztratív eszköze. Ebben részletesen ismertetni kell a berendezéseket, a műveleteket, a biztonsági szempontból lényeges részeket és termékeket, a fő veszélyforrásokat, a veszélyhelyzetek ismérveit, körülményeit, a megelőző és baleset esetén végrehajtandó intézkedéseket, vészjelzés adását, az érintett népesség védelmét, és a következmények korlátozására tett beavatkozásokat. (A HAZOP = Hazard and Operability Study, HAZAN = Hazard Analysis Numerical Methods, QRA = Quantified Risk Assessment elnevezésű metodológiák célja a beszámolók összeállításának segítése.)

Mivel az emberi hibák is súlyos következményekkel járhatnak, az Irányelvek szerint a fő megelőző intézkedési tervben szerepelnie kell a

- személyzet gyakoroltatásának, az ekként megjelölt gyakorlatok lehetősége biztosításának,
- a kritikus helyzetek, úgymint az indítás, a leállítás, a zavarok és a vészhelyzetek kezelésére szolgáló eljárásoknak,
- annak a belső auditálás segítségével nyert megállapításnak, hogy a biztonsági felügyeleti rendszer alkalmas és hatékony.

Az Irányelvek új létesítmények engedélyeztetésénél a területhasználati tervre, a meglévő létesítmény köré települő lakóhelyre vonatkozó utalásokat is tartalmaz.

További biztonsági intézkedések vonatkoznak a belső és a külső riadótervre, s az ezeket tesztelő és felülvizsgáló rendszerekre/szervezetekre („SEVESO II”, 11. cikkely).

A biztonsági intézkedések alkalmazása a klóralkáli-üzemekre vonatkozó legalkalmasabb technológia (BAT) részét képezi.

8 A legalkalmasabb technológia meghatározásánál figyelembe veendő eljárások

Ebben a fejezetben az emissziók, hulladékok és az energiafelhasználás csökkentésére és/vagy megelőzésére alkalmas eljárásokat ismertetünk meglévő és létesítendő üzemekre. A lista nyitott, a dokumentum felülvizsgálatakor kiegészítendő: folyamatintegrált, csővégi eljárásokat, a termelés menetének megváltoztatásait javasoljuk az integrált környezetvédelmi megelőzés és védelem megvalósítása érdekében.

Biztonsági intézkedéseket írunk le, mivel a biztonság a klóralkáli-üzemek elsődleges szempontja a veszélyes anyagok, úgymint a klór, a nátrium- ill. kálium-hidroxid és a hidrogén előállítása, kezelése és tárolása miatt.

A javasolt eljárásoknak a BAT-ra vonatkozó ismertetéseinek azonos a felépítése:

- az alkalmazott technológia leírása (a meglévő és új létesítményekre való alkalmazhatósága és működtetése),
- az elért emissziós szintek/fő eredmények,
- kereszthatások,
- referenciaüzemek,
- az alkalmazás költségei és referenciái.
- Amennyiben lehetséges, a megvalósítást ösztönző tényezőkre is kitérünk (környezeti szabályozók, gazdasági tényezők, kapcsolódó előnyök).

8.1 Mindegyik technológiát érintő megállapítások

8.1.1 Biztonsági intézkedések

8.1.1.1 Leírás

A veszélyt és a veszélyeztetettséget becsülő tanulmányok a klóralkáli-üzemek létesítményeit, berendezéseit, működtetési és fenntartási eljárásait, a tervektől a kivitelezésig terjedően, részletesen vizsgálják meg az embereket és a környezetet fenyegető veszély lehető legnagyobb mértékű csökkentése érdekében. A központban álló anyag a klór. Legfontosabbak a preventív intézkedések, utánuk a helyesbítő és vészhelyzeti teendők következnek.

A bemutatott intézkedések a lehetőségekre utal. A tényleges teendőket a helyi sajátosságok szabják meg.

8.1.1.1.1 Általános intézkedések

A személyzet képzése, amely az alábbiakra terjed ki:

- a klór alapvető tulajdonságainak ismerete,
- helyes üzemeltetési gyakorlat,
- eljárás vészhelyzetben,
- gyakori ismétlődő gyakorlatok,
- megbizonyosodni arról, hogy a vállalkozó személyzete az adott helyen ismeri a biztonságtechnikai előírásokat és a vonatkozó eljárásokat.

A fő veszélyek azonosítása és felbecsülése

- a személyzet számára írásos anyagot kell készíteni az üzemszerű és az abnormális feltételekre egyaránt.

A biztonságos üzemeltetésre vonatkozó előírások, amelyek tartalmazzák:

- a berendezések állandó figyelését a klórral kapcsolatos veszélyekben speciálisan képzett kijelölt személy felelős vezetésével,
- a biztonságtechnikai beszámolóban rögzített biztonsági paramétereknek való megfelelést, beleértve a biztonsági kockázatot jelentő anyagok időszakos ellenőrzését és felülvizsgálatát,
- a berendezések karbantartási programját, például a tárolást, csőhálózat karbantartása, szivattyúk, kompresszorok, a nedvességtartalmat, a klórban lévő szennyezőket mérő műszereket

A vészhelyzetekre vonatkozó terv, a baleseti és a vészhelyzethez közeli állapotok feljegyzései:

- vészhelyzeti terv készítése, tesztelése és felülvizsgálata.

A biztonságtechnikai rendszereket megfelelő technikai háttérrel kell teljessé tenni, úgymint:

- megbízható megelőző és védelmi rendszerek, különösen a rakodóterületeken,
- fejlett részdetektálás és elzárási rendszer,
- az alkalmazottak és az adott helyen időszakosan dolgozók megbízható berendezésekkel való hatékony védelme.

8.1.1.1.2 *Biztonsági intézkedések a klóralkáli-üzemekben*

Elsősorban a folyékony klór kiszivárgására vonatkozó intézkedésekről van itt szó, úgymint:

- túltöltést megakadályozó rendszer,
- a szerkezeti anyagok helyes megválasztása és azok rendszeres felülvizsgálata,
- a veszélyes anyagokat tartalmazó tartályokat burkolattal kell ellátni.
- Meg kell akadályozni a robbanékony keveréket alkotni képes szennyeződések bejutását: hidrogén, NCl_3 lehető legfolyamatosabb mérése és akkumulációjának megakadályozása a cellacsarnoktól a klór cseppfolyósításáig.
- Az elektromos energia kiesésének megakadályozása: vészgenerátorok beállítása a létfontosságú berendezések működtetésére, a berendezések levegőellátási hibáinak megelőzésére.
- A klór kijutásának megakadályozása: a karbantartási munkák során kiszabadult klórt a bontóegységbe kell vezetni, a rendellenességek és normál üzemi állapottól való eltérések esetén megfelelő figyelmeztetés generálandó.

A tervezés, a berendezések elrendezésének és ellátásának megtervezésével a dominó-effektus beállítását meggátolhatjuk. Kézi vezérlésű vészleállítókat kell elhelyezni az üzem területén, amelyeket a személyzet is működtethet klórszivárgás észlelésekor.

8.1.1.1.3 *Biztonsági intézkedések a lefejtésnél*

A folyékony klórt kezelő rendszerek leggyengébb láncszeme a statikus üzem és egy mobil tartály közötti kapcsolat. A kapcsolódó szakaszok mindkét végén automatikusan záródó pneumatikus szelepek alkalmazása a kapcsolat meghibásodása esetén korlátozza a kijutást.

Csak egy, mindegyik berendezésre kiterjedő kockázatbecslés nyújthat megfelelő felvilágosítást az áttöltés során esetleg bekövetkező meghibásodásokról és az ezeket megakadályozandó biztonsági intézkedésekről. Néhány általános megállapítás ennek alapján:

- Fejlett klórdetektáló és -lokalizáló rendszer, a szivárgás gyors izolálása.
- Az áttöltést végző területet a klórszorbpciósi rendszerrel össze kell kötni.
- PTFE vezetékek nem használhatók (a baleseti adatbázisok adatai alapján).
- csuklós szerkezetek vagy pontosan specifikált flexibilis csővezetékek és tömlők a klór áttöltésére.

4.1. táblázat: Néhány megelőző, helyesbítő vagy vészhelyzeti intézkedés a klóralkáli-üzemek klóráttöltésénél valószínűsíthető baleseti helyzetek elkerülésére

Veszélyforrások az áttöltés helyén	Példák megelőző intézkedésekre	Példák vészhelyzeti vagy helyesbítő rendelkezésekre
– Tartály túltöltése	a szállítójármű túltöltés elleni védelmének kialakítása: kétszeres mérlegeléssel (két mérleg, két, egymástól független dolgozó által működtetve)	– figyelmeztetés a töltés rend-ellenességei és eltérések esetén, – szivattyúk automatikus leállítása – Klórdetektorok az ellenőrző szoba riasztóberendezésére vannak kötve, – Távvezérléssel zárható szelepek – Eljárások vészhelyzetre – Tápszivattyúk kézzel vagy kontrollteremből mozgathatók.
– A tartály a megengedettnél nagyobb nyomás alá kerül a töltés során	– Szelepelési művelet az inert gázok kiengedésére	– A klórgáz és a burkológáz nedvességanalízise, vészjelzéssel egybekötve – A működtető személyzet vas-kloridot észrevételez a szelepekben – szivattyú hibajelzés a kimenő gáz mosórendszerében
– Korrózió a klór/víz reakció következtében	– A tartály táratömegének ellenőrzése – Nedvességfigyelő rendszer és a visszaáramlás elkerülése	– –
– Tűz a klór/vas reakció miatt	– Alkalmas szerkezeti anyagok használata – A „forró tevékenységek” területétől eltávolítás – A gyúlékony anyagok kitiltása az áttöltés helyéről és környékéről.	–
– Tűz szennyezők (olaj, szerves vegyületek) miatt	– Szénhidrogén alapú olajok, zsírok, oldószerek tiltása, – Olajmentes kompresszorok használata a burkológáz rendszerében	–
– Belső korrózió	– Nedvességfigyelés a klórgázban és a visszaáramlás elkerülése – A szelepekben nedves vas-klorid észlelésére alkalmas rendszer	–
– Másik vasúti/közúti tartálykocsival ütközés	– A szállítójármű befékezése, az út- vagy vasútszakasz lezárása az áttöltés alatt – A guruló vasúti vagy közúti járművek ne juthassanak a töltési művelet közelébe – Vészjelzés az ütközőkből	– A táptartály és befogadón lévő szelepek vész-zárása gombnyomásra.
– Törés a töltővezetéken	– Burkolat a töltőberendezés körül – Csuklós szerkezetek vagy pontosan specifikált flexibilis csővezetékek és tömlők a klór áttöltésére. – Karbantartási és ellenőrzési előírások	– Szelepek vész-zárása – A szállítóeszközből a disszipálódó klórt a bontóegységbe juttatni.
Más okok: – folyékony klór jut a szellőzőrendszerbe – Klór jut vissza a gázburkolatba – Tömítetlen szelep	– A gáz táprendszerének ellenőrzése, a melegedés okozta túlnyomás elkerülése – A folyadék és gázfázis közötti kapcsolat megcserélhetőségének megátolása	– Foly. klór detektort a szellőzőrendszerbe az operátor riasztására – A szellőztetés erősítése a szivattyúzás fokozása a szellőztetett tankba – A szigetelő gázburkolatba alsó- és felső nyomásküszöb vészjelző – A szigetelő gázburkolatba klórdetektor és differenciál-nyomásmérőt illeszteni.

8.1.1.1.4 Biztonsági intézkedések a tárolásnál

Optimális kockázatcsökkenés érdekében az alábbi általános biztonsági intézkedések teendők:

- klórdetektáló és -lokalizáló rendszer létesítése, a szivárgás gyors izolálása,
- legalább egy, megfelelő kapacitású üres vésztartály biztosítása,

- a vezetékezés gondos tervezésével a vezetékben maradó klór mennyiségének minimalizálása,
- a tárolt klórmennyiség csökkentése a ténylegesen igényelt mennyiségnek megfelelően. A szelepek, vezetékek, csatlakozások egyszerűsítése és számának csökkentése a szivárgásra érzékeny helyek számának csökkentése végett,
- nagy tárolókapacitás igénye esetén az alacsony hőmérsékletű (-34 °C-os) tárolást ajánljuk.

4.2. táblázat: Néhány megelőző, helyesbítő vagy vészhelyzeti intézkedés a folyékony klór tárolásánál valószínűsíthető baleseti helyzetek elkerülésére

Veszélyforrások az tárolótartálynál	Példák megelőző intézkedésekre	Példák vészhelyzeti vagy helyesbítő rendelkezésekre
– Tartály meghibásodása a túlnyomás miatt (inert gáz, vagy burkolatgáz nyomása, folyadékfeltöltés)	– A tartály túlnyomás elleni vagy hidraulikus túltöltéssel szembeni mechanikus védelme – A tárolótartály nyomása a maximális megengedett érték alatt tartandó – A tápszivattyúk maximális kilépő nyomása kisebb legyen, mint a tartályban megengedhető nyomás. – Tervezési előírások a szivattyúkra, tartályokra és vezetékekre	– A tárolótartályokon túlnyomás-vészjelző. – Két, egymástól független (szint és súly) vezérlésű vészjelző a befogadó tartályon. – Megfelelő helyzetű és méretű biztonsági szelepek. Pontosabban: hasadó tárcsa, amely a szelepet védi a korróziótól; detektor, amellyel a tárcsa hibáját érzékelik; korrózió elleni védelem, amelyet az abszorpciós egységből visszaáramló nedvesség okozhat. Védőmembrán alkalmazható, vagy száraz, inert gázzal folyamatosan védjük a szelepet. – szivattyú-megszakítók magas folyadékszintre és/vagy nyomásra – Szivattyúk távvezérelve is leállíthatók.
– NCl ₃ felhalmozódása miatti belső robbanás	– A folyékony klórt sohasem szabad hagyni teljesen szárazra párolódni; ne legyenek elágazások és mélyedések a kis tartályokban; a sóoldat minőségének ellenőrzése	–
– hidrogén felhalmozódása miatti belső robbanás	– Ne legyen közvetlen összeköttetés a klór tárolóedénye és a hidrogéntartalmú klórgáz technológiája között.	–
– Szerves anyagokkal való szennyeződés	– A szerves oldószerek és szárítóanyagok használatának tiltása	–
– Szennyeződés olajjal	– Szénhidrogén-alapú zsírok, olajok használatának tiltása, olajmentes komprimálás a védőgáz-rendszerben.	–
– Klór/vas reakció miatti tűz	– Megfelelő anyagok alkalmazása – Magas hőmérséklet megakadályozása – Éghető és gyúlékony anyagok eltávolítása a környékről	–
– Korrózió a klór/víz reakció miatt; belső korrózió	– A tartály táratőmegének ellenőrzése – Nedvességfigyelő rendszer és a visszaáramlás elkerülése	– A védőgáz nedvességedetektorához kapcsolt vészjelző, – A működtető személyzet vas-kloridot észrevételez a szelepekben – Klórmonitor a hőcserélők vizes oldalán
– Külső korrózió	– Minden 0 °C alatt üzemelő tartályt szigetelni kell; teljesen vízzáró kivételben a deresedés/zúzmarsodás veszélye esetén	– nyomás alatti tartályok ellenőrzése, beleértve a szigetelés szelektív eltávolításával a külső felület ellenőrzését is.
– Rideg feszültségek	– A tartályoknak feszültségmentesítetteknek kell lenniük, – A szelepekre túl nagy fizikai erő kifejtésének megakadályozása – Alacsony hőmérsékleten (-40 °C) rugalmas acélbetétek alkalmazása	–

Veszélyforrások az tárolótartállyal	Példák megelőző intézkedésekre	Példák vészhelyzeti vagy helyesbítő rendelkezésekre
– Szivattyú meghibásodása	– Hőmérséklet-túllépés vészjelző – A szivattyúkat burkolattal kell ellátni – A szivattyútervezési előírásokat be kell tartani	– Klórdetektorok jele alkalmas a szivattyúk leállítására

8.1.1.1.5 *A legfontosabb kockázati szint*

Nullához kell tartania. Ezt segíti a HAZOP, HAZAN, QRA metodológiák felhasználása, az ellenőrzőlisták készítése és alkalmazása.

8.1.1.1.6 *Kereszthatások*

Az alacsony hőmérsékletű tárolás energiaigénye nagyobb, hűtőközeg CO₂, vagy HCFC-k /HFC-k, vagy NH₃, mindegyik illékony anyag és járulékos emissziót okozhatnak.

8.1.1.1.7 *Referenciaüzemek*

Bárhol Európában a biztonsági intézkedéseket megfelelően alkalmazzák.

8.1.1.1.8 *Gazdaságossági szempontokat is bemutató példák*

- GE Plastics, Bergen op Zoom (Hollandia). A klór kriogén tárolása: 1 db 58 t kapacitású tartályt használnak, 1 db véstartály van, mindegyik -34 °C-on, atmoszférikus nyomáson, 8000 m³ légtérű épületben. Klórelnyelő egység 11 m magas és 1,8 m átmérőjű, ernyős elszívó 5000 m³/óra kapacitású. A tároló 4,3 millió €-ba került, évi üzemköltsége ennek kb. 2%-a.
- ICI, Wilhelmshaven (Németország): nagymennyiségű klór tárolása. 2 x 1600 t tartályban, 1 véstartály, szendvicsfalakkal. 1970-ben építették, speciális szituációban. Ma már ilyen nagy mennyiség tárolása nem engedélyezett. Beruházás: 7,7 millió €.
- ATOCHEM, Jarre (Franciaország), áttöltési terület: Elkülönített átféjtőhely 2 x 58 t vasúti tartálykocsinak, klórbontó és vízpermetező egységgel. A beruházás kb. 1,5 millió €-ba került (1998.).

8.1.2 A klórabszorpciós egység

8.1.2.1 Leírás

Célja a rendellenes működés esetén nagymennyiségű klórgáz környezetbe jutásának megakadályozása és az üzemszerű működésnél a klórtartalmú véggázok kezelése. Leggyakoribb módszere: (sókiválás és eltömődés, s ezáltal az esetleges befagyás elkerülése miatt) 22 %-osnál hígabb nátronlúggal a klórt töltött oszlopban vagy Venturi-mosókban hipokloritá reagáltatják. Elektromos üzemzavarra gondolva a gravitációs táplálású töltött tornyok nagyobb bonyolultságuk ellenére is előnyösebbek.

Tervezési szempontok:

- a méretet a maximális klórmennyiség (vészhelyzetben, normál üzemi állapotban) határozza meg,
- a kezelendő gázelegy összetétele,
- a maximális folytonos beömlési sebesség,
- nagyobb balesetre gondolva a szükséges mennyiségű lúg tárolása és hozzáférhetősége,
- a hiba gyors, biztos és megfelelő műszerezettségű detektálása, vészjelzés adása,
- az abszorpciós egység hőmérsékletkontrollja, a túlklórozás megelőzésére,
- tartalék áramforrás (időszakonként ellenőrizendő),

- a keletkezett hipoklorit oldat sorsa (eladás v. elbontás, ma már létező, jelentékeny keresztthatás nélküli technológiával)

8.1.2.1.1 *A legfontosabb emissziós szintek*

Normál üzemi állapotban részleges cseppfolyósítás esetén 1-3 mg Cl₂/m³ az emittálódó gázban, teljes cseppfolyósításnál 3-6 mg Cl₂/m³, a legrosszabb esetben (worst case = w.c.) 5-10 mg Cl₂/m³.

8.1.2.1.2 *Kereszthatások*

Ha a hipoklorit-oldat eladható, nincs (üzemi, legfeljebb fogyasztói) keresztthatás. Elbontása esetén az elfolyó oldat az alkalmazott technológiától függően terheli a befogadó közeget.

8.1.2.1.3 *Referenciaüzemek*

Mindegyik létező üzemben van vészhelyzetre tervezett abszorpciós egység.

8.1.3 Fémanódok

8.1.3.1 *Leírás*

A fémoxidokkal bevont titánanód (1965., H.B.Beer) nagy áramsűrűség mellett is kis feszültségesű, stabilabb és hosszabb élettartamú (mint a grafit). A bevonat a platinacsoport fémek, elsősorban ruténiumnak, illetve egy nem-platinafémnek (Ti, Sn vagy Zr) oxidjából készül. Diaframacellában 12 évnél nagyobb, membrán és higanyos cellákban 4-8 éves élettartamú. A higanyos cellában óhatatlanul bekövetkező kisebb rövidzárlatok a bevonatot degradálják. A sóoldatban lévő szerves savszennyezők, fluoridok és mangán, a nagyon erősen lúgos közeg (pH>11) károsítja az anódot, ugyancsak kerülendő az olyan alacsony koncentrációjú sóoldat elektrolízise is, amikor a klórral együtt számottevő mennyiségű oxigén is fejlődik. A fémanódok használata általános.

8.1.3.2 *Fő előnyös jellemzők:*

- hosszú élettartam,
- alacsony működési feszültség,
- jó energetikai hatásfok,
- jobban ellenőrizhető folyamat,
- kisebb karbantartási és fenntartási igény,
- kisebb mennyiségű hulladék és szennyező anyag.

8.1.4 A hulladék kénsav helyszíni újratöményítése

8.1.4.1 *Leírás*

A 92-98 %-os kénsavat a klórgáz szárítására használják (~20 kg/t Cl₂). Az elhasznált savat a folyamatban vagy a szennyvízkezelésben a pH beállítására, vagy a fölös hipoklorit bontásánál használhatják fel, ha vevő jelentkezik, eladhatják, vagy általában zárt ciklusú bepárlókban, indirekt gőzfűtéssel rekoncentrálnak ill. rekoncentrálhatják. Ekkor a kénsavigény ~0,1 kg/t Cl₂-ra csökken. A szerkezeti anyagok különösen jó korrózióállósága elsősorban szennyezett sav esetén követelmény.

8.1.4.2 *Fő előny*

- sokkal kevesebb kénsav fogy.

8.1.4.3 Kereszthatások

- többlet energia, ebből eredően többlet CO₂-, CH_x- és NO_x-emisszió,
- kismértékű savlecsapolás itt is szükséges a szennyezők akkumulációja miatt.

8.1.4.3.1 Referenciaüzemek

A világon több mint 50 üzemben alkalmazzák.

8.1.4.3.2 Gazdaságossági szempontokat is bemutató példák

Egy 1000 kg/h kapacitású egység ára kb. 360 000 € (1999. jan.). Az üzemeltetés költségét nagyrészt az energia ára adja.

8.1.5 A szabad oxidálószeret tartalmazó hulladékvizek kezelése, beleértve a hipoklorit bontását is

8.1.5.1 Leírás

Minden olyan víz, amely klórral vagy brómmal érintkezett, szabad oxidálószeret (Cl₂, Br₂, OCl⁻, OBr⁻, NH_xBr_y) tartalmazhat. Ilyen vizek a klóralkáli-üzemekben a

- a sóléből lecsapolt oldat,
- a klórgáz hűtésénél keletkezett kondenzátum,
- a klórbontó egységben keletkezett nátrium-hipoklorit.

Lebonthatók kémiai, vagy katalitikus redukcióval, termikus elbontással (pl. hipoklorit kloráttá alakítása). A módszerek mindegyikét a létező és az új üzemekben is alkalmazhatják.

A hipokloritot klórrá alakítják vissza az oldatot megsavanyításával, amely nagy üzemekben előnyös megoldás (sok a hulladék kénsav).

8.1.5.1.1 Kémiai redukció

Általában alkalmazott redukálószer: SO₂, Na₂S, Na₂SO₃ vagy Na₂S₂O₃, amelyek a hipokloritot vagy a klórt kloriddá redukálják, miközben valamilyen szulfáttá, kénné, vagy tiosulfát-származékká oxidálódnak. H₂O₂ is alkalmas anyag, ha a szabad klór koncentrációja kicsi (azt kb. 1 ppm-re csökkentheti), oxigén fejlődése mellett redukál.

Töményebb hipokloritoldat elbontásához sok (feleslegben adagolt) vegyszerre, az exoterm reakciók miatt a hőmérséklet fokozottabb kontrolljára (50 °C alatt tartandó) van szükség, továbbá a várakozási idő is hosszabb. A főlegben maradt redukálószer a befogadó víz KOI-értékének növelése miatt problematikus. (1 kg klórra 4,45 kg Na₂S₂O₃-t számítanak.)

8.1.5.1.2 Katalitikus redukció

A szabad oxidálószer kloriddá és oxigénné történő bomlását nikkkel, vas vagy kobaltalapú katalizátorral segíthetjük, pl.: 2NaOCl (+[M]ⁿ⁺) → 2NaCl + O₂↑.

Egyes megoldásokban a katalizátorból képzett zagyot adagolják a szennyvízhez, a folyamat szakaszos. A katalizátort ülepítik, a felülúszót elvezetik. A katalizátor aktivitása folytonosan csökken, ezt a fémvesztés is okozhatja. A hordozón rögzített katalizátorból kevésre van szükség, a kapacitás növelhető (nincs ülepedési idő), a fémkibocsátás is csökken.

Alkalmanként a bontóreaktorból vissza lehet vezetni az elfolyó oldatot az elektrolizáló cellába. Főleg a membráncellás eljárásnál azonban a klorát és más szennyezők gondosan eltávolítandók. A klorát mennyisége a bontóban keletkező hipoklorit-oldat töménységétől és hőmérsékletétől függ.

8.1.5.1.3 Hőbontás

Különösen a ClO^- -ionok esetében alkalmazzák: a hulladékvíz pH-ját 6-7-re állítják be és hőmérsékletét kb. 70 °C-ra emelik. Ekkor a hipoklorit kloráttá és kloriddá alakul.

8.1.5.1.4 A hipoklorit visszaforgatása

Kis mennyiségben a termelődő hipoklorit az alacsony pH-jú sólébe, elsősorban a diafragmás és a membráncellás eljárásnál visszaküldhető. A higanykatódos eljárásnál a sólé zárt ciklusú és a technológia optimuma a vízegyensúlyra érzékeny.

8.1.5.2 A legfontosabb emissziós szintek

- **Kémiai redukció:** hatékonysága az alkalmazott anyagtól és annak mennyiségétől függ. A membráncellás üzemben lecsapolt sólé 10-30 mg/l szabad oxidálószer és 1000-3500 mg/l klorátot tartalmaz, a sólé nátrium-szulfidos kezelése után. A reakciót általában 95 %-os hatásfokúra állítják be a hozzáadott anyag mennyiségével. Akzo Nobel, Bohus (Svédország): 95 %-os hatásfokú kezelés 30 m³ H₂O₂-t használva 100 000 t Cl₂/év kapacitású üzemükben.
- **Katalitikus redukció:** 10 mg/l szabad oxidálószer-koncentrációt értek el 15 %-os hipoklorit-oldatot egy lépésben, STP körülmények mellett végzett, hordozón rögzített katalizátorral redukálva. (Az eljárás nem csökkentette a Br₂, az OBr⁻, a ClO₃⁻ és a BrO₃⁻ mennyiségét.)
- **Termikus bontás:** a hipoklorit elbontásának hatékonysága 95 %-os (Hollandia). Az elfolyó oldatban azonban a maradék szabad oxidálószer még sok: 500-200 mg/l.

8.1.5.3 Kereszthatások

- A kémiai redukció eredménye klorid és a leggyakrabban szulfát. A feleslegben alkalmazott anyagok a vizek KOI-értékét növelik.
- A katalizátorok nem regenerálhatók. Az iszap-katalizátort alkalmazó eljárásoknál a fémkibocsátás növekszik.
- A termikus bontás során sósav és klorát keletkezik, ha brómvegyület is van az oldatban, bromátot bocsátanak ki.

8.1.5.4 Referenciaüzemek

- **Kémiai redukció:** sok helyen alkalmazzák. A költségek és az oxidálódott anyagok kibocsátása miatt problematikus lehet.
- **Katalitikus redukció:** Shin Etsu Chemicals, Japán, (1993.nov.); Polifin, Dél-Afrika (1994.jún.); Mitsui Toatsu Co., Japán (1996.dec.); Solvay, Jemeppe, Belgium (1997.jún.)
- **Termikus bontás:** Akzo Nobel Chemicals, Delfzijl.

8.1.5.5 Gazdaságossági szempontok

Kevés bontandó oxidálószer esetén a kis anyagköltség miatt a kémiai redukció, nagy mennyiségnél a hőbontás látszik a legolcsóbbnak. A (hordozón rögzített) katalizátoros eljárás költségei nagyon függ a kezelendő mennyiségtől: kb. 210 000 €-ba került egy naponta átlagosan 50 m³, 100g/l hipoklorit-oldatot kezelő fixágyas redukciós rendszer (1998. nov.).

8.1.6 Klór cseppfolyósítása és tisztítása szén-tetraklorid nélkül

8.1.6.1 Leírás

Egyes üzemekben a szén-tetrakloridot még mindig alkalmazzák a NCl₃ eltávolítására és a véggázok abszorpciójára. Ma már vannak CCl₄-mentes, ill. azt megkerülő eljárások is:

- ha a klórgázt cseppfolyósítás nélkül közvetlenül felhasználják, nem kell eltávolítani a NCl₃-t

- az összesülést meggátoló ferrocianid nélküli vákuumsót alkalmazva, vagy a sólé ammóniumtartalmát pH=8,5 melletti klórozással/hipoklórozással csökkentve a a NCl_3 akkumulációja megelőzhető, .
- Adszorpció aktivált szén-szűrőkön: a NCl_3 nitrogénre és klórra bomlik. (A szerves vegyületek is megkötődnek.)
- UV-fénnyel besugározva, vagy
- 80-100 °C-on fémek, különösen rézötvözetek jelenlétében a NCl_3 elbomlik.
- Számos kémiai folyamat révén, pl. a klórtartalmú NCl_3 -t lúgban elnyelve.

A klórral még telített, cseppfolyósítás utáni véggáz (CO_2 , O_2 , N_2 és H_2) klórtartalmát lúgban elnyelve hipoklorit-oldatot kapnak, amelyet elbonthatnak, de gyakran el is adható. További eljárások: HCl , FeCl_3 , etilén-diklorid előállítása.

8.1.6.2 Főbb előnyök és hájtóerő

A Montreali Jegyzőkönyv alapján kerülendő az ózonréteget károsító CCl_4 alkalmazása.

8.1.6.3 Referenciaüzemek

Csaknem minden klóralkáli-üzem Európában CCl_4 -mentes technológiákat alkalmaz.

8.1.6.4 Gazdaságossági szempont

A klór hőmérsékletétől függően a CCl_4 -mentes technológiában esetleg más típusú kompresszorra van szükség.

8.2 Higanycellás üzemek

8.2.1 A higany-emisszió csökkenésének áttekintése

8.2.1.1 Leírás

A higanykatódos üzemekben (EU) 12 000 t Hg van (1,8 kg Hg/t klórkapacitás). A higany kibocsátása nagymértékben csökkent, ámde további javulás még lehetséges:

A lehetséges hézagok figyelése és a higany visszanyerése:

Cél: a lehető leggyorsabb reagálás a higany párolgásának elkerülésére

- A teremben a higany szintet folytonosan figyelendő
- A kijutott higany eltávolítása: napi szakszerű takarítás, higany-porszívó alkalmazása, a lyuk jelentkezése esetén azonnali beavatkozás és a higany zárt edénybe gyűjtése.
- használjanak vizet a tisztításhoz, de a túl erős sugár kerülendő a cseppek szétverése miatt.

Alkalmas takarítás:

Cél: a lehető legjobban megakadályozni a higany akkumulációját

- A terem tervezésénél ügyelni kell a következőkre: sima, repedésmentes és rendszeresen tisztított padlózat, higanyt nem abszorbeáló és megfelelő színű bevonattal, gátak és rejtett higanycsapdák kerülése (az összegyűlés meggátolása), fából készült anyagok eltávolítása, megfelelő megvilágítás (vizuális érzékeléshez).

Az emberi tényező hatása:

Cél: a személyzet motiválása, oktatása és gyakorlatoztatása annak érdekében, hogy az emisszió minden területen csökkenjen.

- a takarítási eljárások fejlesztése,
- személyes higiénia,

- a személyzet ruházatának napi tisztítása,
- a cellacsarnokban a munka és a higiénia részletes eljárásainak ismerete

Csővégi intézkedések:

Cél: a folyamat és a karbantartás során kijutott higany visszajuttatása

- higany eltávolítása a hidrogéngázból,
- higany eltávolítása a lúgoldatból,
- a higanytartalmú technológiai gázok elvezetése és kezelése: a végcellákból, a porszívókból, a higanyszivattyúk tömítéseitől, a sólé technológiai folyamataitól, továbbá a higanyretorták kimeneti gázai,
- higany eltávolítása a szennyvízből,
- a higanytartalmú hulladékok és alkatrészek zárt edényben (helyen) való tárolása.

Folyamatba integrált intézkedések:

Cél: a cella kinyitásának elkerülése

- üzemszerű működtetés közben: alacsony higanytartalmú só használata, jó áramelosztás végett alkalmas és tiszta elosztó sín, a cella állandósult állapotú működésének növelése érdekében - a higany-nyomás, és az áramlási sebesség figyelése, a cella kinyitásának gyakoriságát csökkenti, ha optimális mennyiségű higanyt tartalmaz és az anód a cellához igazítható, a hőfejlődést és ezzel a higanyemissziót csökkenti, ha az elektródák közötti rést, s ezzel a feszültségesést és az áramot számítógép vezérli, a bontócellában a grafit élettartamát növeli a kinyitás nélkül végezhető reaktiválás (vas-szulfáttal, nátrium-molibdátos, kobaltos kezeléssel), számítógépes adatbázis a cella alkatrészeinek élettartamáról, amellyel a változtatások és a javítások hangolhatók össze időben, így a cellák kinyitásának gyakorisága csökkenthető.
- Cél: a higany párolgásának csökkentése és az emittálódott higany jobb kontrollja.
- Azon műveletek során, amelyeknél ki kell nyitni a cellákat: legyen részletes előírás és terv, a nyitás előtt a cellákat le kell hűteni, a nyitás idejét minimálisra kell szorítani (alkatrészek, segítő elő/felkészítése és ha alkalmas, a tartalék bontót teljesen feltöltjük szénnel), a nyitás alatt letisztítjuk a cella fedelét és alját, a kijelölt részokről a szívócsővel pásztázva eltávolítjuk a higanyt, kerüljük a gumicsöveket (higanyt képesek adszorbeálni), a cellába lépést kerüljük, mert a cipőket nehéz higanymentesíteni, és a műveletek esetleges megszakítása/felfüggesztése esetén a higanyos részeket le kell fedni vagy zárni.
- tervezés során a tisztíthatóság szempontjai kapjanak helyet: pl. függőleges csőszakaszok kevésbé szennyeződnek, mint a vízszintesek.

Adottságok, amelyek befolyásolják a higanyemissziót:

- a cellák száma, mérete és kivitele,
- a cellacsarnok elhelyezkedése (pl. a szintek száma),
- áramsűrűség és eloszlás, az (elsősorban az elektromos energia ára által meghatározott) napközbeni termelésingadozás
- a sólé minősége,
- az anód élettartama

8.2.1.2 Tényleges emissziós szintek

Megnevezés	g Hg/t klórtermelő kapacitás (éves átlag)
Levegő: a cella-csarnokban	0,2-0,3
technológiai kibocsátás, beleértve a Hg-desztillációs egységet	0,0003-0,01
kezeletlen hűtőlevegő a Hg-desztillációs egységből	0,006-0,1
hidrogéngáz	<0,003
Víz, technológiai kibocsátás	0,004-0,055

Lúg	0,01-0,05
Összesen:	0,2-0,5

A korosabb épületek - úgymond - „telítettek” higannyal, ezért a kibocsátás csökkentésére tett intézkedések hatása csak időben késve jelentkezik. Tekintélyes lehet az esővízzel távozó higany mennyisége a korábban elszennyezett területről kimosható higany miatt. Mindezek mellett az emisszió fő forrásai a technológiai hulladékok. Ezek okozzák az éves higany-anyagmérleg elkészítésénél gyakran tapasztalható különbséget a „bemenet” és a „kimenet” között. Az egyensúlyhiányt a lehető legkisebbre kell szorítani (azaz az ismeretlen higanyemissziók valószínűségét csökkenteni kell). Ennek néhány vezérelve:

- elfogadott standard módszer szerint számítsuk az anyagmérleget,
- pontos leltár a cellákban és a raktárban lévő higanyról,
- azokat a készülékeket, amelyekben a higany akkumulálódhat, az anyagmérleg készítése előtt mentesíteni kell,
- nagy teljesítőképességű figyelőrendszer alkalmazása, hogy a mérési pontatlanságok miatti kiegyenlítetlenség kisebb legyen.

8.2.1.3 Kereszthatások

A higanynak a szennyezett közegből való eltávolítására tett lépések során hulladékok, iszapok keletkeznek, amelyeket megfelelően kell kezelni. Megjegyzendő, hogy a kezelés során keletkezhetnek olyan hulladékok is, amelyek a folyamatba visszaforgathatók (pl. Hg-eltávolítás a sólében lévő klórral kalomel-reakcióban), ugyanakkor ezek emissziója nem a legalacsonyabb.

8.2.1.4 Referenciaüzemek

Két olyan üzemről vannak részletes adataink, amelyek higanyemissziója 1997-ben nagyon alacsony volt: Akzo Nobel, Bohus (Svéd.): 0,3 g Hg a Cl₂-kapacitás egy tonnájára; Hydro Polymers, Stenungsund (Svéd.): 0,17-0,21 g Hg jutott a Cl₂-kapacitás egy tonnájára.

8.2.1.5 A levegőbe emittált higany csökkentése, a hidrogéngáz felhasználásával együttesen

8.2.1.5.1 A cellacsarnokból származó higanyemisszió minimalizálása

Ez a legnagyobb emisszió a jelen berendezéseknél. Oka a higany szivárgása és a javítás/karbantartás közbeni kiszabadulása. A csökkentést elősegítő intézkedéseket és teendőket a 4.1.1. fejezetben foglaltuk össze. Az eddig elért eredményeket azonban még tovább lehet javítani.

A higany abszorpciója, a repedésekbe jutása, a szellőzési adatok bizonytalansága (nagy részben naturálkonvekció), a cella-csarnok „higany-memóriája”, a szezonális és időjárási állapot (ennek elsősorban a higanyemisszióra van hatása) bizonytalanná teszi a higanyvesztés becslését: a feltételezett hiba 20-50%.

8.2.1.6 A folyamat kimenő gázaiban lévő higany eltávolítása

(A cellacsarnok szellőztetéséből, továbbá a termelt hidrogéngáz adódó emisszió nélkül.)

Ezen gázok fő forrása a végcellák és a higanyszivattyúk tömítéseinek elszívása. A porszívók kimenetét általában külön vezetik el.

A higany eltávolításának módja:

- *adszorpció impregnált, elsősorban jóddal vagy kénnel aktivált szénrel:* pl. 0,003 mg Hg/m³ (0,001 g Hg/t klórkapacitásnak felel meg) is elérhető, azonban higannyal szennyezett hulladék

keletkezik.

- *Kalomel-reakció:* a gázban lévő higany Hg_2Cl_2 -vé, kalomellé alakítható klórgázzal. A kalomel töltött oszlopon köthető meg. A töltetet klórtartalmú sóléval lehet regenerálni, amelyet a higanykatódos cella sólékörébe vissza lehet juttatni. $0,005\text{-}0,5 \text{ mg Hg/m}^3$ koncentráció érhető el, becsült költségtöbblete: $1,3 \text{ €/t Cl}_2$ -kapacitás.
- *Kezelés klórozott sóoldattal vagy hipoklorittal:* töltött oszlopon ellenáramban végezve a műveletet a HgCl_2 klorokomplexe keletkezik. Klóros kezelés után a klór eltávolítandó, ez hipokloritos kezelésnél nem szükséges. Az adszorpciós torony tetején 1997-ben 50 ppb Hg-t mértek ($0,023 \text{ g Hg/t}$ klórkapacitásnak felel meg, BASF, Anwerpen, Belgium), 1998-ban viszont csak 20 ppb-t (havi átlagolás). Költségvonzata kb. $0,9 \text{ €/t}$ klórkapacitás.

8.2.1.7 A hidrogénben lévő higany eltávolítása

A bontócellából $90\text{-}130 \text{ °C}$ -os, higanyal csaknem telített (400 mg/m^3) hidrogéngáz távozik. Főleg hűtéssel és azt követő adszorpcióval távlítják el.

8.2.1.8 Tisztítás klóros sóléval vagy hipokloritoldattal:

A többi, eltávozó gázhoz hasonlóan, ld. az előző pontot. Nincs információ az elérhető minimális kibocsátási szintről és a költségekről.

8.2.1.8.1 Adszorpció impregnált aktivált szénnel:

Az aktiválást jóddal C(I) vagy kénnel C(S) végzik, $0,002\text{-}0,015 \text{ mg Hg/m}^3$ kibocsátás is elérhető, azonban higanyal szennyezett hulladék is keletkezik. Garantált limit $0,005 \text{ mg Hg/m}^3$.

Atochem, Lavera (Franciao.), C(S)-szűrőkkel 1997.-ben létesített higanymentesítő berendezést ($166\,000 \text{ tCl}_2/\text{év}$ kapacitású üzemében). Teljes költség, a hűtés utáni adszorpcióhoz szükséges felmelegítés hőcserélőjével együtt $0,45\text{-}0,5$ millió €. A C(S) szűrőket 2-3 évente kell cserélni egyelőre, lehet azonban ez hosszabb is.

8.2.1.8.2 Kémiai reakció réz(II)-oxiddal:

BASF (Antwerpen)elért szintje 10 ppb , ez $0,003 \text{ g Hg/t Cl}_2$ -kapacitásnak felel meg.

8.2.1.8.3 Adszorpció réz/alumínium vagy ezüst/réz oxidokkal:

$0,001 \text{ mg Hg/m}^3$ -nél kisebb kimeneti koncentrációt értek el.

8.2.1.9 A vízbe emittált higany csökkentése

A szennyezett vizek a folyamatból (megcsapolt sólé, klór kezelésének folyadékai, hidrogén szárítása, szűrt lúgos folyadék, sólékörön lévő lyukak, ioncserélő eluátum), a cellák tisztításából mosóvízként és a cellacsarnok, a tartályok, csővezetékek és szétszerelt berendezések mosóvizeiből származnak. Ezek közül a lecsapolt sólevet és a mosóvizeket nem lehet visszavezetni a folyamatba, hanem kezelés után ki kell bocsátani. Fém-higany és vegyületei mellett vas- és magnézium-hidroxidot, kalcium-karbonátot tartalmaznak.

Nem elhanyagolható az elfolyó csapadékvízben távozó higany.

8.2.1.9.1 Leírás

A vízben lévő higany emissziójának csökkentését célszerű a kibocsátott víz mennyiségének csökkentésével kezdeni. Eredmények: 1996: $0,3\text{-}1,0 \text{ m}^3/\text{t Cl}_2$ -kapacitás általában, 1997: $0,18 \text{ m}^3/\text{t Cl}_2$ -kapacitás (Solvay, Roermond (Hollandia)). A higanyszintet több, egymást kiegészítő lépéssel csökkentik.

8.2.1.9.2 Tényleges emissziós szintek

Hydro Polymers, Stenungsund (Svédó.) higanymentesítése: hidrazinos kezelés, ülepités, homokszűrés, aktivált szén adszorpció = 20 µg Hg/l (1997.).

Akzo Nobel, Bohus (Svédó.) eljárása: keverés hidrazinnal + 2 x ülepités + homokszűrés + aktivált szén szűrés + ioncserélés: 3000-5000 µg Hg/l-ből 7 m³/h vízárám mellett a kimeneten 5-8 µg Hg/l lett (ez a teljes vizes higany-emisszió 10 %-a, 90 % a csapadékvízből adódik (!)).

Solvay, Roermond (Hollandia) eljárása: szilárd Hg-os anyag kiülepitése + NaHS-vel csapadékképzés. 3 m³/h vízárámmal 30 µg Hg/l kimeneti emisszió (az eljárás vizes Hg-emissziója a teljes vizes emisszió 5 %-a(!)).

ICI, Wilhelmshaven (Németó.) eljárása: HgS csapadék képzése + szűrés. A kimeneti emisszió 15 m³/h vízárámmal kb. 4 µg Hg/l (AOX = 0,5-3 mg/l; KOI = 50 mg/l).

Tessengerlo Chemie, Tessengerlo (Belgium) eljárása: NaHS-dal csapadék + szűrés preparált szén szűrő betétekkel: 10-15 ppb Hg a kimenetben.

Akzo, Hengelo (Hollandia) eljárása: szilárd higanyos anyag ülepitése + ioncserélős szűrés: 8 m³/h vízárám mellett kb. 50 µg Hg/l (a teljes vizes emisszió 50 %-a).

De Nora (szállító) által javasolt eljárás: a fémhigany oxidációja klórral Hg₂Cl₂-vá +adszorpció ioncserélővel. Eluálás HCl-val, amelyet ezután a sólé savanyítására alkalmaznak. Minden hulladékvizet összegyűjtenek, hipoklorittal oxidálják a fémes higanyt, a pH-t sósavval beállítják és kis fölöslegben nátrium-szulfiddal kezelik (a szabad klór eltávolítása végett). Aktivált szénnel eltávolítják a maradék klórt, amely a higanyt adszorbeáló SH-csoportokat tartalmazó ioncserélőt károsítaná. Az eredmény 5 µg Hg/l. A gyantát regenerálják (cc. sósavval is), s az eluátumot a sólé savanyítására használják.

8.2.1.10 A lúgban lévő higany eltávolítása

A kb. 50 %-os nátrium-hidroxid oldat általában. 2,5-25 mg/l fémes higanyt tartalmaz. A leggyakrabban alkalmazott eljárás: szűrés aktivált szén szűrőkön keresztül: 0,05 ppm Hg a kimeneten, ha a bemenet a szokásos. A kimeneti koncentráció érzékeny az áramlási sebességre, továbbá a folyamatban veszélyes hulladék képződik.

Kibocsátás: Akzo Nobel, Bohus (Svédó., 1997.): 5-10 µg Hg/l, Akzo, Hengelo (Hollandia, 1997.): 40-60 µg Hg/kg 100 %-os NaOH.

Költségek: 15 m²-es szűrő installált ára 0,25 millió €

8.2.1.11 A higany-tartalmú hulladékok kezelése, a higany visszanyerésével

Az alábbi táblázat szemlélteti, hogy a higanytartalmú hulladékokra - halmazállapottól, mennyiségtől, koncentrációtól, eredettől stb. függően - milyen eljárásokat lehet ajánlani:

4.5. táblázat: A higanytartalmú hulladékok kezelési lehetőségei [Euro Chlor]

	Visszaforgatás vagy az újrafelhasználás módja				Ierakás
	fizikai/ mechanikai kezelés*	mosás	kémiai kezelés	desztilláció	hulladék-lerakó vagy felszín alatti lerakás
karbantartási anyagok					
szilárd anyagok a víz és a sólé kezeléséből					
szilárd anyagok a					

lúg kezeléséből			
szilárd anyagok a			
gázok kezeléséből			
szilárd anyagok a			
retortázásból			
Megjegyzés	a fémess higanyt közvetlenül a kezelés során nyerjük vissza	a desztillációs maradékokat illetően ld. a „szilárd anyagok a retortázásból”	

*beleértve a kriogén és termikus eljárásokat is

Az üzemeknek rendelkezniük kell hulladékkezelési tervvel, amely tartalmazza:

- az ajánlott eljárások követéséhez szükséges műveleteket és feljegyzéseket,
- a különböző hulladéktípusokat és mennyiségük minimalizálásának módját,
- a hulladékok mennyiségi kiértékelését,
- tárolási módjukat,
- kezelési eljárásaikat, stabilizálásukat, végső hulladékká alakításukat. A külső helyen végzett kezelést és lerakást is le kell írni.
- a mintavételek és az analízisek módszereit és gyakoriságát, a kezelés előtt és után.

8.2.1.11.1 *A sóléből származó iszap*

(Ld. a 3.1.2.2.2. és a 3.1.2.5.2.3. fejezetet!) A sólében a higanyt ionos, oldható formában kell tartani, ezt a szabad klór jelenléte biztosítja. A szűréskor az iszapba záródott higanyt mosással el lehet távolítani, ezért az iszap higanytartalma nagyon alacsony. Ha - általában a szerkezeti anyagok miatt nem lehet szabad klór az oldatban, akkor hipoklorittal lehet a szüredék-pogácsából a higany reszolválni. (Az eljárás azonban megzavarhatja az elektrolízis vízmérlegét.)

Az iszapokat retortázni is lehet. Lerakás előtt nátrium-szulfiddal oldhatatlan szulfiddá alakítják a maradék higanyt és az iszapot általában felhagyott sóbányákban, előkezelés nélkül, biztonságos hordókban rakják le.

8.2.1.11.2 *Szilárd hulladékok*

8.2.1.11.2.1 **Mechanikai/fizikai kezelés (a kriogén és a termikus kezelést is beleértve)**

Ha számottevő mennyiségű fémess higany van jelen: keféss tisztítás, ultrahangos rázás, vákuumtisztítás és/vagy nitrogénes kifagyasztás (gumibevonatú acélra). Bevont fémess anyagokra alternatívát jelent a termikus kezelés (forró fluidágyas homokfűvás, kemencés pirolízis).

8.2.1.11.2.2 **Vizes kezelés**

A feltapadt higany eltávolítása zárt mosóberendezésekben, nagynyomású vízszugárral.

8.2.1.11.2.3 **Kémiai kezelés**

Hipoklorittal, klórtartalmú sólével, sósavval vagy hidrogén-peroxid oldattal - az elvét korábban ismertettük. A beoldott higanyt vissza lehet juttatni a sóoldatba.

8.2.1.11.2.4 **Desztilláció**

Speciális desztilláló berendezésekben, és csak az elemi higany desztillálható ki. Ügyelni kell a művelet véggázainak kezelésére. A hulladék egy kg-jában kevesebb, mint 50 mg Hg marad vissza. A desztillálás után a maradékot levegővel hűtik le, amely valamennyi higanyt még felvehet (0,006

g Hg/t klórcapacitás), kezelendő. A szilárd maradékot hulladéklerakón vagy földalatti tárolóban elhelyezik.

8.2.1.11.3 A higany visszanyerése

A higany visszanyerhető a

- a nátronlúgoldat kezelése után keletkezett iszapból,
- a kémiai úton végzett hidrogén- és véggáz-kezelés melléktermékeiből,
- a hulladékvíz kezelésének iszapjából,
- a higanydesztillációs berendezésekből,
- a higannyal szennyezett alkatrészekből/ról (pl. a bontócella grafitjának cseréjénél)

8.2.1.11.4 Végső lerakás

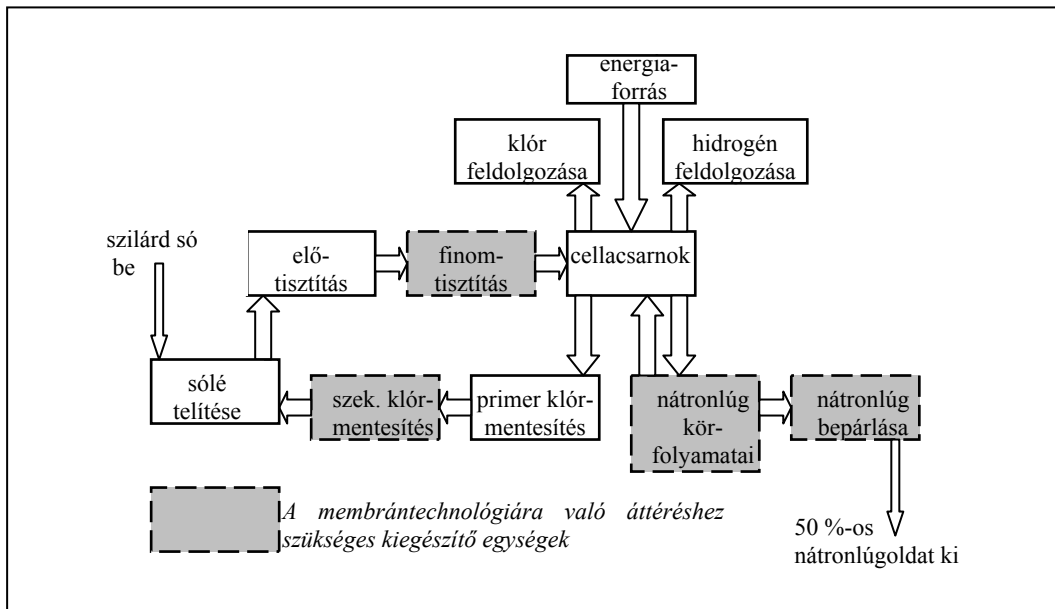
A tisztítási műveletek végén kapott szilárd maradékot a lerakás előtt még stabilizálni kell: a fémes higanyt oldhatatlanabb, kevésbé illékonyabb formába, általában szulfid- (ritkábban szelenid-) csapadékká alakítják. A higanytartalomtól függően a maradék lehet veszélyes vagy nem veszélyes hulladék.

8.2.2 A higanykatódos elektrolizáló átalakítása membráncellás üzemmé

8.2.2.1.1 Leírás

Az átalakítás előnye a higanyemisszió elvi megszüntetése (a „higanymemória” miatt nem csökkenne azonnal nullára a kibocsátás) és a kisebb energiaigény. Az átálláshoz néhány technikai változtatást végre kell hajtani, amelyeket az alábbi ábra szemléltet.

□



4.2. ábra: A higanycellás üzem membráncellássá alakítása

1. A sóoldat rendszerét érintő változtatások: A 2. fejezetben említettek szerint a membráncellás eljáráshoz tisztább sóoldatra van szükség. A gyakorlati tapasztalatok szerint a higanycellás sóoldat-rendszer higanymentesítés és az egész rendszer alapos kitisztítása után (leeresztés, az esetleg megkötődött higany rezolválása a cellákban) alkalmas az új technológia befogadására. Általában egy második (ioncserélős) tisztítási lépéssel kell a folyamatot bővíteni. A régi gumi-, műanyagalkatrészeket és tömítéseket az esetleges higany, magnézium,

- calciumtartalmuk miatt ki kell cserélni.
2. A maradék klórtartalmat nagyteljesítményű deklórozó egységgel (pl. kémiai redukcióval, nátrium-szulfittal, Solvay, Jemeppe (Belgium), katalitikus redukcióval vagy aktivált szenes adszorpcióval) annyira kell csökkenteni, hogy az ioncserélő gyanta ne károsodjon.
 3. A két technológia eltérő vízháztartását és anyagáramait számításba kell venni. A savanyításhoz nagyon tiszta sósavat kell alkalmazni, esetleg megfontolandó egy sósavégő beállítása.
 4. A cellacsarnok épülete: A meglévő épületek általában felhasználhatók, a membráncellás technológia helyigénye azonban a higanyosénak csak kb. 25 %-a. Az új épület egyik előnye, hogy a termelés gyakorlatilag folyamatos lehet az átállás alatt is, a kiesés okozta veszteség pedig minimális.
 5. Az elektrolizálók teljesen különbözőek, a régi berendezés nem használható föl.
 6. Az energiaellátás: A tápegységek esetenként szükséges átalakítással alkalmazhatók, figyelembe kell venni a cellák típusát (mono- v. bipoláros) és azt, hogy a membráncellás eljárásnál kisebb feszültségre van szükség.
 7. Gázkezelő készülékek: A klór és a hidrogén kezelése hasonló a technológiákban (higanymentesítésre nincs szükség). A membrános készülékeknél a hidrogén nyomásának a klórgázénál állandóan kissé nagyobbaknak kell lennie (figyelése szükséges), a gázok hőmérséklete is magasabb. A hűtőknél nagyobb teljesítményre van szükség, esetleg bővíteni kell a kapacitást. A keletkezett klórgáz oxigéntartalma is nagyobb, ezért a tisztasági igények miatt gyakran nem kerülhető ki a klórgáz legalább egyszeri teljes cseppfolyósítása, elpárolása és esetleg újra cseppfolyósítása (ezeknél az egységeknél is kapacitásbővítésre lehet szükség).
 8. A nátrium-hidroxid oldat kezelése: A membráncellás eljárás recirkuláló rendszerű, hőcserélővel, hígítóval és 33 %-os lúgoldatot állít elő. Esetleges betöményítése szükséges.
 9. A folyamat vezetékezése: Mivel az egységek elrendezése teljesen más, a régi vezetékezés igen már csak emiatt gyakran használhatatlan. A membráncellás eljárásnál a fémes szennyezés kerülendő.

8.2.2.1.2 *Főbb eredmények és az átállás hajtóereje*

Borregaard, Sarpsborg (Svéd.) átállása az elektromos energia felhasználását 30 %-kal csökkentette, az Euro Chlor szerint az elektromos energiát tekintve általában 15 %-os csökkenés várható, a teljes energiaigény csökkenése 10 %. A higanyemisszió elvileg megszűnik. A régi épületben épülő új üzem nagyobb kapacitású lehet, a piacból nagyobb részt foglalható el. A karbantartási igények kisebbek, kevesebb élő munkaerőre van szükség, a higany esetleg eladható, s végül, de nem utolsósorban: a higanydetektorok, tisztítóberendezések stb. költségei teljesen kiesnek.

8.2.2.1.3 *Kereszthatások*

Átmenetileg a régi, használhatatlan alkatrészek felszámolásakor higanyemisszió valószínű. Más mellékhatás nincs.

8.2.2.1.4 *Gazdaságossági megfontolások*

Az előző pontokban említett változások beruházásként hajtandók végre (tőkeigény), pontosabb költség csakis az adott helyzet (hely, igényelt kapacitás, épület, tápegység stb.) ismeretében becsülhető. Részletes áttérési költségvetést lehet találni a Borregaard klóralkáli-üzem, Sarpsborg (Norvégia) átállásáról, 1997-ből: kb. 4-600 €/t Cl₂-re adódik: új cellacsarnokot, tápegységet, a hulladék elhelyezését, az anyagáram módosításait számítva (ezt még a nem közvetlen költségek, úgymint a betanítás, hulladéklerakó kialakítása, a hely mentesítése, kapacitásnövelés, indítási nehézségek okozta kiadások növelhetik).

Az eddigi tapasztalatok alapján az Euro Chlor csak akkor tartja igazán gazdaságosnak az átállást, ha a speciális körülmények is, pl. igény van a kapacitás növelésére, a karbantartási költségek, az energia ára, a hulladékelhelyezési díj növekedése együttesen ezt indikálja.

8.2.2.1.4.1 A versenyképességre gyakorolt hatás

Az SRI Consulting társaság felmérése szerint a jelenlegi piaci árak (ld. alább) és üzemi méretek mellett az átállás a meglévő európai higanykatódos üzemek 33 %-nál nem gazdaságos, ezeket minden bizonnyal be kell majd zárni.

	Nyugat-Európa	USA
Átlagos üzemméret [kt Cl ₂ /év]	157	678
Só ára [US cent/kg]	3,6	2,0
Elektromos energia ára [US cent/kWh]	4,3	2,8

A versenyképességet nagyon befolyásolja a termékeket kereső iparágak helyzete: PVC-gyártás, kémiai intermedierek, hűtőközegek.

8.2.3 Leszerelés

8.2.3.1.1 Leírás

A leszerelés az üzem leállításából, a berendezések és egységek le-/szétszereléséből, a bontási anyagok kezeléséből és a terület mentesítéséből áll. A mentesítés általában lépésről-lépésre halad, mert a terület meglepetésekkel szolgálhat. Korábban grafit anódokkal üzemelő egységben szennyezőkét PCDD/PCDF vegyületek és higany egyaránt előfordulhat, bár a két szennyező mennyisége nem korrelál. A leszerelés során várható, hogy a higanyemisszió átmenetileg megnövekszik. A cellacsarnok hőmérsékletének csökkenése miatt azonban a (memória jellegű) higany párolgása kisebb mértékű lesz.

Az üzem bezárása nem mentesít a még vonatkozó intézkedések betartása alól. A dolgozók biztonságának és egészségének, a környezetnek védelme, és a hulladékok szállítására, kezelésére és elhelyezésére vonatkozó előírások értelemszerűen betartandók. Célszerű és nagyon javasolt, hogy a leszerelést egy kis csoport tervszerűen, átgondolt forgatókönyv szerint vezesse végig.

8.2.3.1.2 Kereszthatások

Nagy mennyiségű higany válik fölöslegessé (1,8 kg Hg/t klórcapacitás). Ennek fogadására még nem vagyunk felkészülve (kivétel Svédország).

8.2.3.1.3 Referenciaüzem

Borregaard klóralkáli-üzem, Sarpsborg (Norvégia) átállásának néhány adata: .

- 1750 m³ szennyezett hulladék keletkezett,
- különleges óvintézkedéseket tettek a hulladéklerakó kialakításánál,
- állandó megfigyelőrendszert építettek ki,
- az összköltség 2,36 millió € lett.

8.3 A diafragmacellás üzemek

8.3.1 Az azbeszt emissziójának és hulladék mennyiségének csökkentése

8.3.1.1.1 Leírás

Napjainkban leginkább a PMA-diafragmák használatosak (PMA = Polimer Modified Asbestos = polimerrel módosított azbeszt): ezek 75 %-a még mindig krizotil-azbeszt, amelybe PTFE-szálak vannak keverve. A fő lehetséges szennyező források a diafragma kezelése során a légszennyeződés, a működő cella azbesztes iszappal való kezelése és az elhasznált azbeszt elhelyezése.

10. A diafragma pusztulásának lehető legjobb lassítása

- a sólében lévő szennyező anyagok koncentrációja ne legyen túl nagy, mert a diafragma eltömődését okozzák pl. a hidroxidok, karbonátok stb.
 - Kerülendők a szabálytalan üzemi lengések (elektromos töltés, a cellafolyadék koncentrációjának, pH-jának, a gáznyomás változása, a leállások, a pH-eltérések az oldatban stb.), mert ezek meggyorsítják a membránok kémiai bomlását.
11. A levegőbe történő emisszió elkerülése
- A száraz azbeszt szállítása, rakodása és kezelése során bekövetkező emisszió csökkentése: egyes üzemekben robotokat alkalmaznak és depressziós helységeket nyitják, kezelik az azbesztes csomagokat és eszközöket. A faforgácsok (a csomagolásban is) kerülendők.
 - A diafragma készítése és elhelyezésekor bekövetkező emisszió csökkentése: az azbesztes csomagok nyitásának szabályait be kell tartani (teljesen fel kell vágni, nem szabad rázni, a kiürített csomagokat a vágással befelé össze kell hajtogatni stb.) A dolgozók légzőkészüléket viseljenek. Takarítás csak nedves eljárással engedélyezett.
 - Az elhasználdott azbeszt miatti emisszió csökkentése: vízszugárral öblítik le a katódról az elhasználdott diafragmát, zárt helységeket az azbeszt kiszáradásának megakadályozása végett és a tárgyak felülete sima legyen, nehogy az azbeszt rájuk tapadjon.
 - A katód kisütő kemencéjéből eredő emisszió csökkentése: a zöld diafragmás katódot ki kell kályházni, eközben légszűrőt kell alkalmazni.
12. A nedves azbeszt kiszáradásának és levegővel való sodródásának megakadályozása
A nedves (friss, vagy elhasználdott) azbesztből készített szuszpenzió elcsöppegve beszárad és porlik. Ezért az elfolyt anyagot azonnal fel kell törölni és a helységeket rendszeresen vízárammal kell kitakarítani.
13. Szennyeződött víz
Összegyűjtendő és szűrőpréssel az azbeszttől mentesíthető. A vízszugárral lefűjt azbesztes először medencében üleptetik. A maradék emisszióra a klórcapacitás tonnájáért 0,1 g engedélyezett.
14. Hulladékkezelés
Termikus vagy kémiai kezeléssel a hulladékban lévő azbeszt denaturálható. Vitrifikálással a veszélyes szálszerkezet elüvegesíthető: az azbesztes csapadékot centrifugálással víztelenítik, olvadáspont-csökkentő adalékokat adnak hozzá, pelletéznek és forgó csökemencében elüvegesítik. Megjegyzés: az eljárásban ez többletenergiát jelent.

8.3.1.1.1 Monitoring

Az azbesztszálakat kis kézi szivattyút használva kiszűrjük és elektronmikroszkóp alatt megszámláljuk [db/m³]. A szóba jövő szálak 5 µm-nél hosszabbak és szélességük 3 µm-nél kisebbek, továbbá hossz/szélesség arányuk nagyobb, mint 3. Csak gyakorlott szakszemélyzet tud megbízható mérést végezni.

8.3.1.1.2 Elért emissziós szintek

Automatizált rendszerrel, fixált azbeszteset használva, zárt cellarendszerben, modern ellenőrzési rendszert alkalmazva, magas higiéniai mércét és technológiai fegyelmet tartva Dow, Stade (Németo.) 1000szál/m³ alatti kibocsátást ért el. A hermetikusan lezárt termék költségesek.

8.3.1.1.3 Kereszthatás

Az emisszió csökkentésére irányuló törekvések során azbeszttartalmú hulladékok keletkeznek, amelyet elhelyeznek. A lerakott azbesztes hulladékot végül le kell takarni, addig is kiszáradástól óvando.

8.3.2 Azbesztmentes diafragma-anyagok alkalmazása

Az ilyen anyagokkal szembeni követelmények:

- ugyanolyan készítési eljárás, mint az azbesztes diafragmáknál
- megfelelő permeabilitás (a klór és az OH⁻-ion reakciójának, továbbá biztonsági okokból a klór és a hidrogén elegyedésének megakadályozása),
- kémiai stabilitás (oxidálószeres, erősen bázikus és/vagy savas körülmények),
- mechanikai szilárdság,
- magas áramkihasználás változó áramsűrűség és a sólé-áramlás mellett,
- élettartama célszerűen legalább a jelenlegiével azonos legyen,
- ne legyen környezetszennyező.

(Jelenleg két szabadalom van: az Oxytech Polyramix és a PPG Tephram diafragmái.)

8.3.2.1.1.1 Az azbesztmentes diafragmák összetétele

A PMX diafragmát PTFE-vázba ágyazott és szabad cirkónium-oxid szemcsék alkotják. Készítése: az elegynek a iszapját üleptik, majd kályhában megömlesztik.

A PPG-diafragma egy alap- és egy burkoló-diafragmából áll. Az alapot PTFE-fluor-polimer, PTFE-mikroszálak és perfluórozott ioncserélő gyanta adja. A burkolat beágyazott szerves részecskékből (fémoxidok, mint pl. ZrO₂, vagy TiO₂) áll.

A szabadalmak a hidrofób PTFE-szálaknak a beágyazott szerves alkotók segítségével hidrofilebbé alakításának módjában térnek el.

8.3.2.1.1.2 Az azbesztmentes diafragmák alkalmazhatósága és működtetése

A biztonsági és gazdaságossági kérdésekben nincs egyértelműen pozitív vélemény. A Dow diaframacelláját alacsony áramsűrűsége (~0,5 kA/m²) optimálták, s nagy aktív felületre van szüksége (~100 m², egyetlen bipoláris elemre). Az átfolyási sebesség alacsonyabb, s a vállalat szerint nagyobb a hidrogén és klór keveredésének veszélye is.

Másfelől az azbesztmentes diafragmák élettartama jóval hosszabb, több év, így most már a tömítések élettartamát kellene legalább a cellákéval azonosra tenni (3-5 év).

Különös figyelmet kell fordítani itt is a sóoldatra, mivel a híg sóoldat a diafragma gyors kilyukadását okozza. A katódokat a leállás alatt a korróziótól óvni kell, mivel a korróziós termékek (a diafragma élettartamának lejárta előtt felgyűlve, ilyen pl. a vas) a klórgáz hidrogéntartalmának növekedését okozzák. A problémák elkerülhetők fokozottan tiszta sóoldat használatával (General Electricnek, Mount Vernon (USA) a vassal kapcsolatos problémák miatt a PMX-ről vissza kellett térnie a PMA-membránokra).

8.3.2.1.2 Fő eredmények

Az azbeszt használatának kiküszöbölése, hosszú élettartam, üzemi körülmények változásával szembeni kisebb érzékenység. A nettó energiafelhasználás minden bizonnyal kisebb. Megtakarítás a hulladék elhelyezésénél és kezelésénél.

8.3.2.1.3 Kereszthatások

A polyramix diafragmákba biocidokat kevernek a természetes gumi fermentációjának meggátlására az üleptetés során. A gyártás szennyvize meglehetősen lúgos és nagy a szervesanyag-tartalma.

8.3.2.1.4 Referenciaüzemek

1993. óta a Vulcan Chemicals, Geismar, Louisiana (USA) teljesen lecserélte régi diafragmáit OxyTech Polyramix (PMX) diafragmákra: 150 kA, 150 cella, energiafogyasztás, kloráttartalom, a klór hidrogéntartalma csökkent, az oldat 145 g/l koncentrációjú.

Hüls, Rheinfelden (Németo.) bezárása előtt évekig PMX-diafragmákkal működött.

Elf Atochem (Fos sur Mer-ben és Laverá-ban, (Franciao.)) 2002-re teljesen áttér mindkét üzemben PMX-diafragmákra, mindkettő 160 kt Cl₂/év kapacitású üzem.

A PPG Tephram diafragmáját használja a PPG Natrium, (West Virginia, (USA)) és a PPG Lake Charles (Louisiana, (USA))

8.3.2.1.5 Gazdaságosság és hajtóerő

Kisebbs működési költség az alacsonyabb cellafeszültség, a cellák karbantartási igényének, a hulladékok kezelése és elhelyezése költségeinek csökkenése miatt. Az azbesztre vonatkozó szigorodó előírások alóli felszabadulás.

160 kt Cl₂/év kapacitású üzem PMX-diafragmákra való áttérésének teljes költsége 1,4-2 millió €.

8.3.3 Az azbeszt-diafragmás üzemek átalakítása membrántechnológiássá vagy azbesztmentes diafragmát használó üzemmé

8.3.3.1 Leírás

8.3.3.1.1 Áttérés membráncellás technológiára

Az áttéréshez szükséges lépések:

- járulékos sóoldat-tisztítás, szulfáttartalom, ioncserélős keménység-csökkentés,
- a sólé járulékos klórmentesítése (ioncserélő miatt),
- lúgoldat recirkuláltató rendszer szükséges a cellacsarnokban. 50 %-os lúgra való igény esetén a meglévő bepárlót módosítani kell.
- az elektrolizáló és a cellacsarnok rendszerének megváltoztatása.

8.3.3.1.2 Áttérés azbesztmentes membránokra

Pl. a Tephram diafragmával egyszerűen helyettesíthető a régi, a Polyramix-ra áttérve a katódot is cserélni kell. Más diafragmára való áttérésről nincs adatunk.

8.3.3.1.3 Az áttérések összehasonlítása, hajtóerő

Az összehasonlítás nagy részben a fentiek alapján kézenfekvő. Ezen belül ismét kiemeljük, hogy a membráncellás eljárásra való áttérés vonzó lehet a tiszta, de 33 %-os lúgoldat és a csökkenő energiaköltség miatt (még akkor is, ha 50 %-os lúgra van szükség, s ezt bepárlással kell előállítani). A diafragmaváltás mellett az szól, hogy sokkal kisebb volumenű beruházással valósítható meg. Mindkét esetben a hosszabb élettartam és a csökkenő környezeti terhelés is hajtóerő.

8.4 Membráncellás üzemek

8.4.1 Nagy teljesítményű membránok

Ennek a technológiának a legérzékenyebb pontja a membrán. Ma már vannak a piacon ún. keskeny vagy éppen nulla távolságú membránok (alacsonyabb cellafeszültség), amellyel klór és 30-35 %-os nátrium-hidroxid oldat állítható elő. Anyaguk szálerősített kompozitok, amelyek szulfonát és karboxilát polimer-rétegeket tartalmaznak.

Az elektrolitréteg vastagságának csökkentésével a keletkező hidrogénbuborékok a hidrofób membránok közé szorulva feszültségnövekedést okozhatnak. Az újabb kifejlesztett membránok porózus szeretlen anyagokat is tartalmaznak, nedvesíthetőségük jobb.

8.4.1.1.1 *Eredmények, hajtóerő*

Nafion® membránnal a cellafeszültség 2,88 V, áramkihasználás jobb, mint 95 % (nulla elektrolit-rés, DSA anód, aktivált katód, 32 %-os NaOH, 200 g/l az anolit-koncentráció, 90 °C-on és 3 kA/m² áramsűrűség mellett. A membrán élettartama 3-5 év (Du Pont).

Flemion membránnal: 6 kA/m² áramsűrűség mellett valamivel nagyobb cellafeszültség (Asahi Glass).

Az energia költsége ennél a technológiánál egyértelműen a legkisebb.

9 Az elérhető legjobb technológiák

Ahogy a bevezetőben is felhívtuk a figyelmet, a technológiák értékelése, kibocsátásaik és/vagy felhasználásaik, besorolásuk becslése iteratív folyamat, amely a következő lépésekben történik:

- a kulcsfontosságú környezeti kibocsátások azonosítása: a jelen esetben a klór, a hidrogéngáz, a lúg, az energiafogyasztás, a technológiától függő higany- és/vagy azbeszt-emisszió;
- a kulcsfontosságú kibocsátásoknak legjobban megfelelő technológiák vizsgálata;
- az elérhető legjobb szint meghatározása a meglévő adatok alapján;
- az elérhető legjobb szint megvalósításának körülményei (költség, keresztthatások, a változtatás hajtóereje);
- A BAT kiválasztása, a kapcsolódó emissziók és/vagy fogyasztások meghatározása, az Irányelvek 2(11) cikkelyében foglaltak értelmében.

Az alábbiakban a „BAT-hoz tartozó” emisszió/fogyasztás (amely nem azonos az „elérhető szint”-tel) megjelölést úgy kell értelmezni, hogy ez a BAT-ra való átállástól remélhető eredmény, amennyiben viszont az adatok nincsenek megadva, nem nulla emisszióra/fogyasztásra kell következtetnünk. A BAT kiválasztása során nem az emisszió/fogyasztás az egyedüli szempont, a költségeket és keresztthatásokat is számításba vesszük - mindezeket egy átlagosnak számítható időszakra számítjuk. A becsült költségeket, jellegükönél fogva, durva közelítésként kezeljük.

Az általánosságban meghatározott BAT-ot referenciaként tekintjük, amely az esetleges új beruházással irányt szabhat. Azonban ne kezeljük abszolút kötöttségként, hiszen a bemutatott BAT-nál jobb megoldás is elképzelhető.

9.1 A technológia kiválasztása

A legjobb megvalósítható technológia a klóralkáli-ipar termékeinek előállítására elsősorban a membráncellás, és esetleg az azbesztmentes diafragmás eljárás.

A klórgázt és 50 %-os lúgot termelő BAT-tal járó teljes energiaigény kevesebb, mint 3000 kWh (AC)/t klór (klór cseppfolyósítása nélkül), míg 3200 kWh (AC)/t klór cseppfolyósítással együtt.

9.2 Mindegyik technológiára érvényes megállapítások

A klóralkáli-ipar BAT-jának szempontjai:

- A meglévő klóralkáli üzemekben a környezeti, személyi-egészségi kockázatot csökkentő irányítási rendszer alkalmazása. A kockázati szintnek nullához kell tartania (részleteket ld. a 4.1.1. fejezetben).
- A klór-abszorbernek a legrosszabb esetben sem szabad 5mg/m³-nél nagyobb koncentrációjú gázt kiengednie (részleteket ld. a 4.1.2. fejezetben). A BAT-tal kapcsolatos normál üzemszerű emisszió részleges cseppfolyósításnál 1 mg/m³, teljes cseppfolyósításnál pedig 3 mg/m³ alatti legyen. Üzemszerű állapotban nem bocsátható hipoklorit a vizekbe.
- A kénsav fogyasztás/kibocsátás minimalizálása (részletek a 4.1.4. fejezetben). Ha a kénsavat a helyszínen zártkörű bepárlóban töményítik újra, a fogyasztás 0,1 kg/t Cl₂-ra csökkenthető.
- A szabad oxidálószernek vízbe történő kibocsátásának minimalizálása (részletek a 4.1.5. fejezetben). A BAT-tal kapcsolatos kibocsátás ebben az esetben kisebb, mint 10 mg/l.
- Széntetraklorid-mentes módszerek alkalmazása a klórgáz cseppfolyósításánál és tisztításánál (részletek a 4.1.6. fejezetben).
- A keletkező hidrogént mint kémiai alapanyagot vagy tüzelőanyagot használják föl a nyersanyagforrások védelme miatt.

9.3 Membráncellás üzemek

A membráncellás klóralkáli-üzemek BAT-jának szempontjai:

- A klorát- és a bromátkibocsátás minimalizálása, az alábbiak valamelyikének alkalmazásával:
 - Savas körülmények az anolitban (pH = 1-2) a klorát (ClO_3^-) és a bromát (BrO_3^-) keletkezésének csökkentése érdekében
 - Klorát lebontása az áramló sóoldatban, még a leeresztése előtt.

Az anolit savassága a membráncellás üzemek műszaki paramétere és nem változtatható meg anélkül, hogy a membráncella működését ne befolyásolná. Ha ennek következtében ez az út nem járható, akkor egy klorát-megsemmisítő egységre van szükség, hogy a leeresztés előtt a klorátot el lehessen távolítani. A BAT esetén a klorátszint a keringtetett sóoldatban 1-5 g/l és az ezzel együtt járó bromát-koncentráció 2-10 mg/l (figyelembe kell venni azt, hogy a bromát-szint a sóban lévő bromid-tartalomtól függ).

- A használt membránok és tömítések megfelelő kezelése.

9.4 Higanykatódos üzemek

A legjobb alkalmazható technológiák a higanykatódos üzemek esetében (ld. részletesebben a 4.2.2. fejezetben)

- a membráncellás technológiára való áttérést jelentik. A higanykatódos üzemek hátralevő működési idejében minden intézkedést meg kell tenni ahhoz, hogy a környezetet megóvjuk. Ezt az alábbi intézkedések segíthetik:
- A teljes, levegőbe, vízbe történő higanyemisszió és a termékekkel eltávozó higany mennyiségének minimalizálása (részleteket ld. 4.2.1., és ezen belül a 4.2.1.1-3. fejezetben) A legjobban üzemelő higanykatódos üzemek esetében a teljes, levegőbe, vízbe történő higanyveszteség mértéke 0,2-0,5 g Hg lehet éves átlagban egy tonna klórtermelési kapacitásra. A technológiai emissziókn kívül sok higany kerülhet az üzem területéről a csapadékvízzel a környezetbe. A higanyveszteség nagy része a folyamat során keletkező különböző hulladékokkal kapcsolatos.
- Meg kell tenni a megfelelő intézkedéseket, hogy a higannyal szennyezett hulladékok kezeléséből, tárolásából, feldolgozásából és lerakásából eredő jelenlegi és jövőbeni higanykibocsátás minimális szintre csökkenjen (részleteket ld. a 4.2.1.4. fejezetben).
- A higanykatódos üzemek leszerelését úgy kell megvalósítani, hogy megelőzzék ennek a környezetre gyakorolt negatív hatását a bezárás folyamata alatt és után és az humán egészségi veszélyeztetettséget megfelelően elhárítsák (részleteket ld. a 4.2.3. fejezetben) Ismét hangsúlyozzuk annak fontosságát, hogy a műveleteket egy tapasztalt csoport, esetleg szakcsoportokban (úgy mint: épületbontás, higanyvisszanyerés, hulladékkezelés, szállítás, munka- és egészségvédelem, mérések) megfelelő forgatókönyv alapján hajtsa végre.

9.5 Diafragma-cellás üzemek

A BAT az azbesztes diafragmát alkalmazó cellás üzemek esetében (ld. a részleteket a 4.3.2-3. fejezetben):

- a membráncellás technológiára való áttérés, vagy
- a nem-azbesztes diafragmák alkalmazása.
- Az azbesztes diafragmát alkalmazó cellás üzemek hátralevő működési időszakában minden intézkedést meg kell tenni ahhoz, hogy a környezet egészét megóvjuk (ld. részletesebben a 4.3.1 fejezetben):
- a diafragmák élettartamot óvó technológiával való üzemeltetése (tisztább sólé, ingadozások csökkentése - elérendő azbeszt-fogyasztás/kibocsátás így 0,1 kg/t klórkapacitás körüli)
- automatizált rendszerek, modern monitoring, szűrők alkalmazásával (elérendő emisszió: 1000 szál/m³),
- szűrőprések alkalmazásával a vízbe történő kibocsátás 0,1 g/ t klórkapacitás-ra csökkenthető
- az azbesztes hulladékok kémiai vagy termikus denaturálása.

10 Újabb fejlesztések

Fejlesztéseket elsősorban a membráncellás eljárásnál végeztek, kisebb mérvű javítást (az azbesztmentes diafragmát nem tekintve) a diafragmás eljárásnál is végeztek, azonban a fejlesztés a higanykatódos eljárást már nem érinti.

10.1 Oxigén-depolarizált katódok módosított membráncellákban

Az oxigén-depolarizált katódok (ODC = Oxygen Depolarised Cathodes) segítségével 5-600 kWh energia takarítható meg egy tonna klór termelésénél. A fejlesztés ipari tesztelése jelenleg folyik. A fejlesztés lényege az, hogy a tüzelőanyag-celláknál alkalmazott elvet felhasználva a katódon nem hidrogént fejlesztenek, hanem oxigént redukálnak. Ezzel a cella feszültsége várhatóan kb. 1 voltal csökken.

Az ODC-k gázdifúziós elektródok, elválasztják a lúgot az oxigéntől. Az oxigén az elektródba diffundál és a katalizátorgócokon a katolít vízzel OH^- -ionokká reagál.

Az ODC porózus szerkezete miatt a reá nehezedő lúgnomás nem lehet nagy, azaz a lúgoldat magassága erősen korlátozott. Az elektródásban oxigénnel töltött „zsebektől” fújva föl, ez a hátrány csökkenthető.

DeNora pilot plant: 0,3 m², 1,3 m magasságú (nyomáskompenzált kivitelű) ODC, 3 kA/m²-nél a cellafeszültség kb. 2 V, 6 kA/m²-nél a 2,4 V. Bayer (Leverkusen, 1998. dec.): 2,5 m² ODC, 3 kA/m²-nél az energiaigény <1250 kWh/t Cl₂.

A szabadalmaztatási eljárás lefolytatása után a Bayer 2002-re ígéri az iparilag alkalmazható ODC forgalmazását. További törekvések arra irányulnak, hogy a tiszta oxigén helyett levegőt használhassanak az elektródokban (az Occidental Chemical Muscle Shoals üzeme, (Alabama (USA))).

10.2 50 %-os lúgoldat termelésére alkalmas membrán

A jelenlegi szulfonsavas és karboxiles membránok áramkihasználása nagyon lecsökken 35 %-nál töményebb lúgoldatban. Az egyik fejlesztési törekvés eredménye a védőmembrános membrán, amely a rétegekben a különböző transzportsebességgel vándorló ionok révén a védőmembránon kívül kb. 50 %-os, azon belül a katódoldalon a 32-35 %-os koncentrációt tart fenn.

Prototípus készült el: 200 kA, 3 kA/m², 80-85 °C, 2400 DCkWh/t lúg (<2850 ACkWh/t Cl₂), 3 évi üzem után nem találtak a membránban szokatlan károsodást vagy szennyeződést. A cellafeszültség magasabb, mint a szokásos membránoknál.

10.3 Beépített előkatódos diafragma

Kompozitjellegű készítmény, amely az alábbiakat tartalmazza:

- a szokásos szénacél katódhálót,
- az előkatódot magát,
- a mikroporózus azbesztes vagy azbesztmentes diafragmát.

Az utóbbi kettőt egymás után viszik föl vákuumos rászívással a normál diafragmakészítésnél használt eljárással. Az acélháló egyrészt hordozó, másrészt pedig egyenesen a vezető szálakhoz juttatja az áramot. Ezek az elektrokatalitikus részecskékhez (Raney-ötvetetek, pl. nikkel) továbbítják a töltéseket, amelyek az előkatódban egyenesen el vannak oszlatva. Ezeknek felületén megy végbe a víz elektrokémiai redukciója, s ennek a nagy felület miatt kisebb a túlfeszültsége. A diafragma átjárhatóságát a gyártás közben bevitt pórusképző anyagokkal javítják.

Az előkatódos diafragma minden különösebb változtatás nélkül alkalmazható a régi diafragmák helyett.

CHLORALP, ipari kísérletben: 100-150 mV feszültségcsökkenés (1,7-2,6 kA/m²), a klór oxigéntartalma csökkent, áramkihasználás 0,7-3,0 %-kal nőtt, kisebb a visszaáramlás veszélye =

nagyobb a biztonság, mivel ez a klór hidrogéntartalmának csökkenéséhez vezet, megnövekedett élettartam (2-3 év), a diafragma permeabilitása javult.

Az elhasználódott előkatódok nikkeltartalma a hulladékkezelésnél figyelembe veendő (természetesen - ha van - az azbeszttartalom mellett).

Heraeus (most DeNora) MDC-55 cellákba épített előkatódos rendszert ($2,64 \text{ kA/m}^2$), 200 kWh/t Cl_2 energia megtakarítást eredményezett, cellafeszültség 140 mV -tal csökkent ($3,59 \text{ V}$ -ra), áramkihasználás 3% -kal nőtt (98% -ra), a klorát-tartalom $0,01 \text{ g/l}$ -nél kevesebb lett ($0,25 \text{ g/l}$ volt), a lúgoldat koncentrációja 130 g/l . A klór oxigéntartalma $1,8$ -ról $0,95 \%$ -ra, a hidrogéntartalom $0,2$ -ről $0,1 \%$ alá csökkent.

11 Végső megjegyzések

A technikai munkacsoport szakértőit az EU tagállamok nevezték ki, az European Environmental Bureau és az Euro Chlor vett részt az információcserében. Hasznos segítséget jelentettek a hollandiai (Dutch report, 1998.) és az Euro Chlor-ral folytatott (Euro Chlor report, 1997.) megbeszélések, továbbá az üzemlátogatások.

A munkát 1997. december elején kezdtük el, az első három fejezetet 1998. augusztusában küldtük ki véleményezésre, 2000. márciusában zártuk le az összeállításokat.

A dokumentumban sokat foglalkozunk a higanykatódos eljárással, noha nem tekinthető BAT-nak. Azonban a BAT-ra való áttéréskor kb. 12 000 t Hg válna az EU-ban feleslegessé, aminek sorsáról még nem intézkedtek, továbbá a felhagyott üzemek higanyemissziója nem válik azonnal nullává, mert az eszközöknek, a berendezéseknek és az épületeknek ún. „higany-memóriája” van.

A dokumentumból hiányoznak az idő átlagában vett, a BAT-hoz kapcsolt emisszióadatok, amelyet a dokumentum átdolgozásakor, javaslatunk szerint 2005. körül, pótolni szándékozunk.